ÜBER REAKTIONEN VON DIBENZYLPHOSPHINOXYD MIT EINIGEN N-HALTIGEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Gregor Hain

aus Berlin

1965

Druck:

ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.

DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE

1 Berlin 33, Garystr. 45

ÜBER REAKTIONEN VON DIBENZYLPHOSPHINOXYD MIT EINIGEN N-HALTIGEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Gregor Hain

aus Berlin

1. Berichterstatter: Prof.Dr.N.Kreutzkamp

2. Berichterstatter: Prof.Dr.G.Manecke

Tag der mündlichen Prüfung: 3. 2.1965

Tag der Promotion: 31. Juli 1965

Meiner Frau gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547201_0010

INHALTSVERZEICHNIS.

1. Einleitung und Problemstellung.....7
2. Anlagerungsreaktionen von Dibenzylphosphinoxyd an Verbindungen mit Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen.....11
2.1 Additionen von Dibenzylphosphinoxyd an Azine.....11
2.2 Oxydation der Azinaddukte zu Azoverbindungen.....15
2.3 Addition des Dibenzylphosphinoxyds an Nitrone.....16
2.4 Reaktionen des Dibenzylphosphinoxyds mit Enaminen.18
2.5 Anlagerung von Dibenzylphosphinoxyd an Senföle....21
2.6 Versuche zur Beständigkeit der C-P-Bindung beim Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd.....22
2.7 Verseifung der Acyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyde.....24
2.8 Umsetzung von Dibenzylphosphinoxyd mit Dimethylcyanamid.....25
3. Umsetzungen von Dibenzylphosphinoxyd mit Stickstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungssystemen.....26
3.1 Addition des Dibenzylphosphinoxyds an aktivierte Azogruppen.....26
3.2 Reaktionen des Dibenzylphosphinoxyds mit Diazocyanid.....27
3.3 Kupplung von Diazoniumsalzen mit Dibenzylphosphinoxyd.....29
3.4 Reduktion der Phosphinyl-aryl-diimide.....32
3.5 Addition von Bisulfit an die Phosphinyl-aryl-diimide.....33
3.6 Addition von Sulfinsäuren an die Dibenzylphosphinyl-aryl-diimide.....34
3.7 Umsetzung von Diazoketonen mit Dibenzylphosphinoxyd.....34
3.7.1 Darstellung der Dibenzylphosphinylhydrazone.35
3.7.2 Umsetzung der Diazoketone mit Dibenzylphosphinoxyd in Gegenwart von Kupferpulver.....38
3.7.3 Umsetzung der Diazoketone mit Dibenzylphosphinoxyd in Gegenwart von Silberoxyd....41

4. Herstellung und Eigenschaften von N-Dibenzylphosphinyl-N'-acyl- und N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimiden.....43

4.1 Darstellung von N-Dibenzylphosphinyl-N'-acyl-hydrazinen.....44

4.2 Oxydation der Phosphinyl-acyl-hydrazine.....45

4.3 Darstellung des N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimids.....46

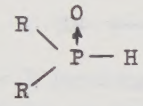
4.4 Additionsreaktionen an N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl- und N-Dibenzylphosphinyl-N'-acyl-diimide.....48

4.5 Diels-Alder-Synthesen mit den Diimiden.....49

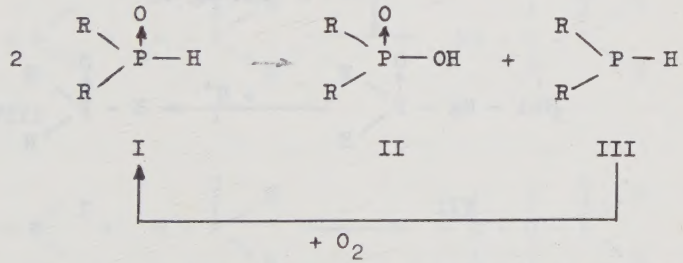
5. Experimenteller Teil.....51

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.

Sekundäre Phosphinoxyde der allgemeinen Formel I gehören zu den reaktionsfähigsten organischen Phosphorverbindungen, die bisher bekannt sind. Schon bei schwachem Erwärmen oder in Gegenwart von Alkali disproportionieren sie äußerst leicht zu Phosphinsäuren (II) und sekundären Phosphinen (III), wobei letztere bei Anwesenheit von Sauerstoff wieder zu sekundären Phosphinoxyden (I) oxydiert



I



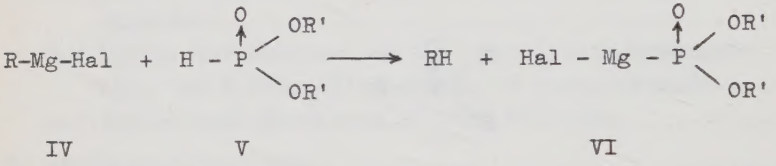
werden, die die Reaktion fortsetzen. Es hat daher lange gedauert, bis allgemein anwendbare Methoden zur Darstellung der sekundären Phosphinoxyde gefunden wurden [1]. Die bisher beste Darstellungsmethode wurde 1952 von R.H. Williams und L.H.Hamilton angegeben [2], die Grignardverbin-

---

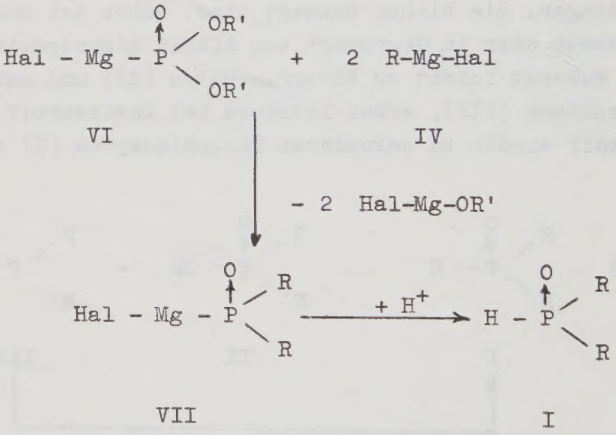
1) Vergleiche Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XII/1, Seite 191 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963

2) R.H.Williams und L.A.Hamilton, J.Amer.chem.Soc. 74, 5418 (1952).

dungen (IV) mit Dialkylphosphiten (V) umsetzten. Die Reaktion verläuft in der Weise, daß zunächst das aktive Wasserstoffatom des Dialkylphosphits mit der Grignardverbindung zum Halogen-Magnesium-Derivat (VI) reagiert, das sich dann beim Erhitzen mit zwei weiteren Molekülen der Grignardver-



IV V VI

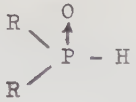


VI IV VII I

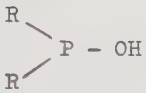
bindung unter Austausch der Estergruppen gegen den organischen Rest der Grignardverbindung zur Halogen-Magnesium-Verbindung des sekundären Phosphinoxyds (VII) umsetzt. Die Zersetzung dieser Verbindung mit Säure ergibt dann das freie sekundäre Phosphinoxyd (I).

Für die sekundären Phosphinoxyde lassen sich zwei tautomere Formeln (Ia und Ib) angeben, in denen das Phosphoratom vier- oder dreibindig auftritt. Von diesen Formeln

erklärt Ia das chemische und physikalische Verhalten der Phosphinoxyde am besten, da die Verbindungen in wässriger Lösung keine sauren Eigenschaften besitzen und ihre Spektren

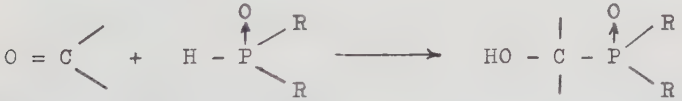


Ia

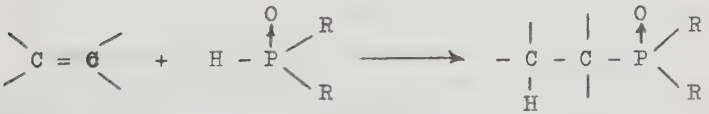


Ib

die für die P→O- und P - H Bindungen charakteristischen Banden aufweisen. Das direkt an das Phosphoratom gebundene Wasserstoffatom besitzt ähnliche Eigenschaften wie die aktiven Wasserstoffatome CH-acider Verbindungen und läßt sich in indifferenten Lösungsmitteln durch Alkalimetalle substituieren. Die Reaktivität des aktiven Wasserstoffatoms der sekundären Phosphinoxyde gestattet, wie bei CH-aciden Verbindungen, Anlagerungsreaktionen an Verbindungen mit Kohlenstoff-Sauerstoff- (VIII) und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel-



VIII I X



IX I XI

bindungen (IX), die tertiäre Phosphinoxyde (X und XI) ergeben und von R.C.Miller und Mitarbeitern [3] sowie sehr eingehend von C.Pich [4] untersucht wurden.

---

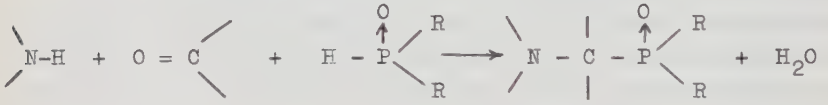
3) R.C. Miller und Mitarbeiter, J.Amer.chem.Soc. 78,5299 (1956) und 79,424 (1957).

4) C.Pich, Dissertation Berlin 1963

Dagegen sind die Anlagerungsreaktionen der sekundären Phosphinoxyde an Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen (XII), die zu aminosubstituierten tertiären Phosphinoxyden (XIII)

XII I XIII

führen, nur wenig untersucht worden. Lediglich K.F. Stork[5], der eine Anzahl aminosubstituierter tertiärer Phosphinoxyde (XVI) nach Art einer Mannich-Reaktion durch Umsetzung von Aminen (XIV) mit Carbonylverbindungen (XV) und sekundären Phosphinoxyden (I) herstellte, zeigte an einigen Beispielen,



XIV XV I XVI

daß die gleichen Verbindungen auch durch Anlagerung von sekundären Phosphinoxyden an Azomethine und Azine dargestellt werden können.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die allgemeine Anwendbarkeit dieser Anlagerungsreaktion zu prüfen, sie auf andere Verbindungen mit Kohlenstoff-Stickstoff- und Stick= stoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen auszudehnen und die Eigen= schaften der dabei entstehenden stickstoffhaltigen tertiären Phosphinoxyde zu untersuchen.

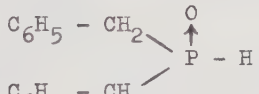
Dieser Aufgabe entsprechend gliedert sich die Arbeit in drei Teile. Der erste Teil beschäftigt sich mit Verbindungen, die durch Umsetzung von Azinen, Nitronen, Senfölen und an= deren Verbindungen mit Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbin=

---

5) K.F. Stork, Dissertation Marburg/Lahn 1961

dungen entstehen, während der zweite Teil die Reaktionen mit Stickstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen wie Azoverbindungen, Diazoketonen und Diazoniumsalzen enthält. Im dritten Teil werden schließlich die Darstellung und Umsetzung von N-Dibenzylphosphinyl-N'-acyl-diimiden und von N,N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimid beschrieben.

Als sekundäres Phosphinoxyd wurde bei allen Versuchen das gut kristallisierende Dibenzylphosphinoxyd (XVII) verwendet, das durch Abänderung der Darstellungsmethode von

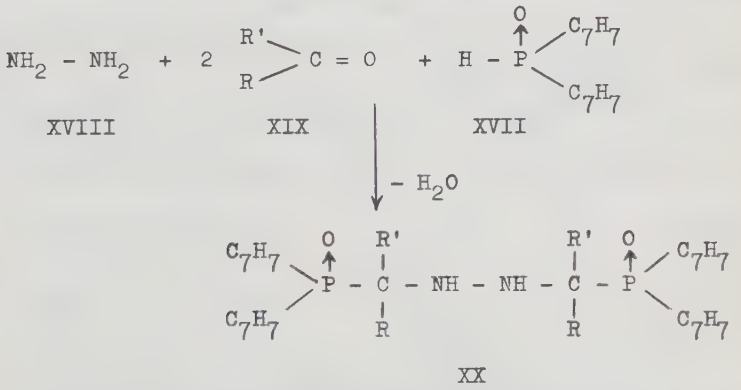


XVII

R.C.Miller und Mitarbeitern [3] in besonders guter Ausbeute und Reinheit erhalten werden kann und daher als Modellsubstanz sehr geeignet ist.

2. ANLAGERUNGSREAKTIONEN VON DIBENZYLPHOSPHINOXYD AN VERBINDUNGEN MIT KOHLENSTOFF-STICKSTOFF-MEHRFACHBINDUNGEN.

Wie K.F. Stork fand [5], entstehen beim Erwärmen von Hydrazin (XVIII) mit den doppelt molaren Mengen Aceton oder Benzaldehyd (XIX) und Dibenzylphosphinoxyd in glatter Reak-

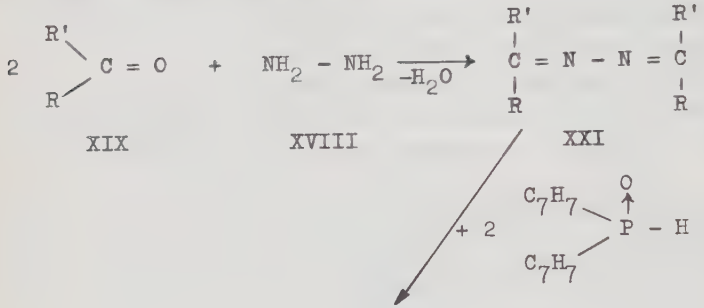


XVIII XIX XVII

XX

tion α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-hydrazine (XX). Hinsichtlich

des Reaktionsverlaufes nahm er an, daß sich zunächst aus der Carbonylverbindung (XIX) und dem Hydrazin (XVIII) das Azin (XXI) bildet, das dann zwei Moleküle Dibenzylphosphin=

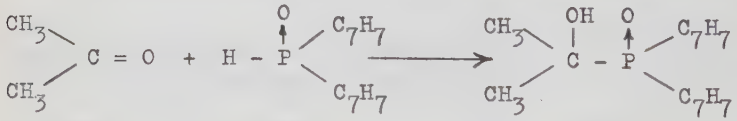


XIX XVIII XXI

XX

oxyd (XVII) an die beiden Doppelbindungen zum Endprodukt addiert. Er stützte diese Annahme dadurch, daß er in einem Falle - und zwar am Beispiel der Umsetzung mit Aceton als Carbonylverbindung - zeigen konnte, daß das Hydrazo-bis-phos= phinoxyd (XXII) in noch besserer Ausbeute entsteht, wenn Dibenzylphosphinoxyd (XVII) direkt an Isopropyliden-azin (XXIII) angelagert wurde.

Die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsverlaufes konnte ich durch einen weiteren Versuch bestätigen, bei dem ich (α-Hydroxy-isopropyl)-dibenzylphosphinoxyd (XXIV), das

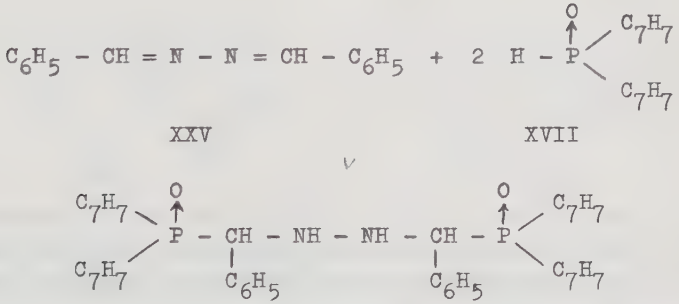


XXV XVII XXIV

von R.C. Miller und Mitarbeitern [3] aus Aceton (XXV) und Dibenzylphosphinoxyd (XVII) hergestellt wurde, und das eben=

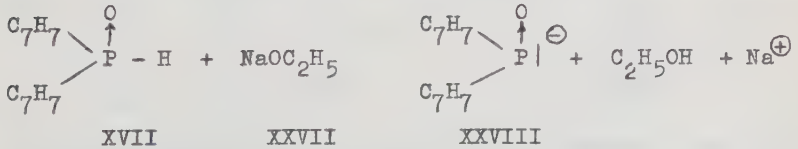
falls Zwischenprodukt der Reaktion hätte sein können, mit Hydrazin umsetzte. Hierbei wurde unter den Bedingungen der ursprünglichen Reaktion nur eine sehr geringe Menge des Hydrazo-bis-phosphinoxyds (XXII) erhalten; erst nach längerem Erhitzen mit Hydrazin auf höhere Temperaturen entstand eine größere Menge des Endproduktes (XXII). Dies ist darauf zurückzuführen, daß das tertiäre Hydroxy-phosphinoxyd (XXIV) bei längerem Erhitzen, besonders in Gegenwart von Basen, im umgekehrten Sinne seiner Bildung wieder in Aceton und Dibenzylphosphinoxyd zerfällt, die sich dann in der von Stork angegebenen Weise umsetzen.

Auch Benzalazin (XXV) addierte zwei Moleküle Dibenzylphosphinoxyd (XVII) zum erwarteten α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-dibenzyl-hydrazin (XXVI), wobei die Reaktion besonders glatt verlief, wenn sie durch einige Tropfen einer gesättigten Natriumäthylat-Lösung in Äthanol katalysiert wurde. Die katalytische Wirkung des hier und in vielen weiteren Versuchen verwendeten Natriumäthylats (XXVII) besteht darin, daß es durch Umsetzung mit Dibenzylphosphinoxyd (XVII) zu-



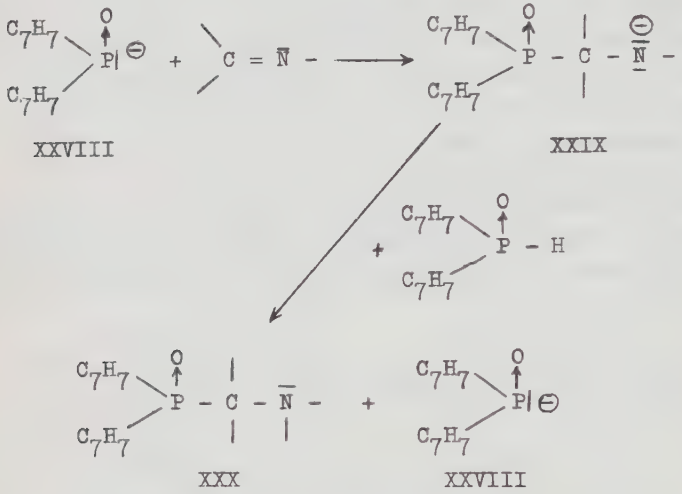
XXV XVII

XXVI



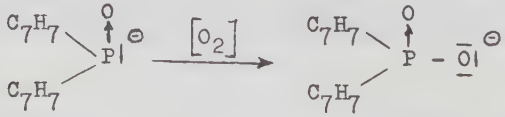
XVII XXVII XXVIII

nächst das Anion dieser Verbindung (XXVIII) erzeugt, das sich dann an das Kohlenstoffatom der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung anlagert. Das dabei entstehende neue Anion (XXIX) setzt sich dann mit weiterem Dibenzylphosphinoxyd(XVII)



XXVIII XXIX XXX XXVIII

zum Endprodukt der Reaktion (XXX) um, wobei gleichzeitig erneut das Anion des Dibenzylphosphinoxyds (XXVIII) gebil= det wird, das dann die Reaktion fortsetzt. Eingeschränkt wird die katalytische Wirkung des Natriumäthylats allerdings dadurch, daß seine Anwesenheit, besonders in größerer Menge, die eingangs erwähnte Disproportionierung des Dibenzylphos=

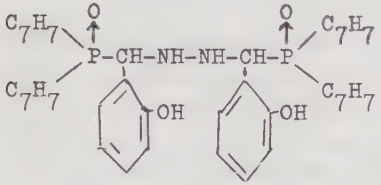


XXVIII XXXI

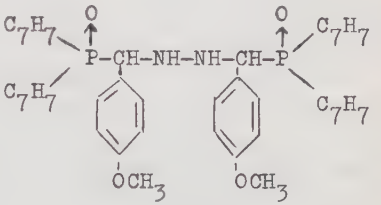
phinoxyds ebenfalls beschleunigt und daß ferner das Anion des Phosphinoxyds (XXVIII) leicht zum Anion der Dibenzyl= phosphinsäure (XXXI) oxydiert wird.

Durch weitere Versuche zeigte sich, daß die Anlagerung des Dibenzylphosphinoxyds an Azine allgemein anwendbar ist,

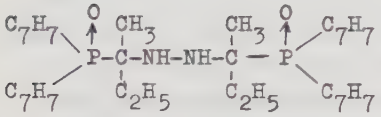
wobei auch die Angabe von Stork bestätigt wurde, daß auf die Isolierung der Azine verzichtet werden kann und Gemische aus Carbonylverbindung und Hydrazin ebenso leicht mit Dibenzylphosphinoxyd reagieren. In dieser Weise wurden die Hydrazo-bis-phosphinoxyde (XXXII) - (XXXV) in Ausbeuten



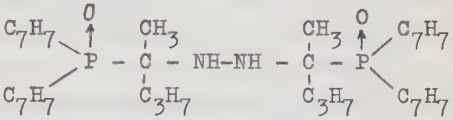
XXXII



XXXII

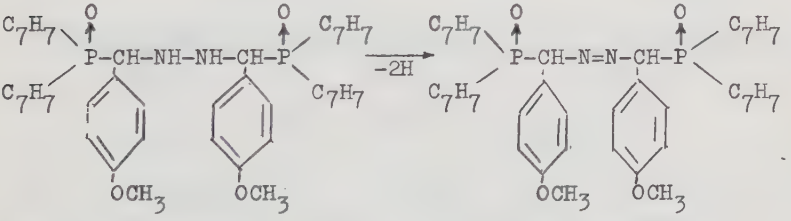


XXXIV



XXXV

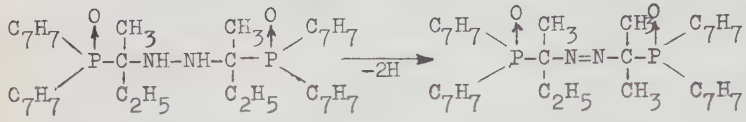
von 60 - 70 % der Theorie erhalten. Zum Beweis, daß es sich bei den erhaltenen tertiären Phosphinoxyden um echte Hydrazoverbindungen handelt, wurden zwei der Verbindungen,nämlich α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-di-p-methoxybenzyl-hydrazin



XXXIII XXXVI

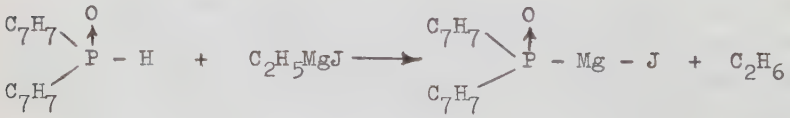
(XXXIII) und $\alpha\alpha'$-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-diisobutyl-

hydrazin (XXXIV), durch Umsetzung mit Bromsuccinimid zu den entsprechenden Azophosphinoxyden α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-p.p'-dimethoxy-ω,ω'-azo-toluol (XXXVI) und α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-2.2'-azobutan (XXXVII) oxydiert. Die so dargestellten Verbindungen sind farblos und können mit Zink/Salzsäure zu den Hydrazinverbindungen reduziert werden.



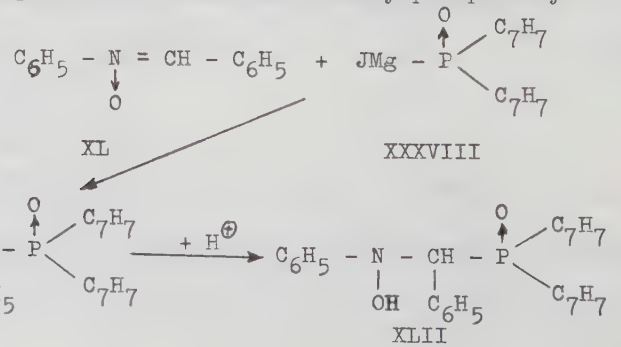
XXXIV XXXVII

Ähnlich wie die Doppelbindung in Azinen und Azomethinen besitzt auch die Doppelbindung der sogenannten Nitrone die Fähigkeit, nucleophile Partner zu addieren. Ich habe daher die bisher nicht bekannten Umsetzungen einiger Nitrone mit Dibenzylphosphinoxyd untersucht und gefunden, daß die Reaktionen glatt verlaufen, wenn das Dibenzylphosphinoxyd in Form seiner Magnesium-Jodid-Verbindung eingesetzt wird.



XVII XXXIX XXXVIII

Diese Verbindung (XXXVIII) kann aus Dibenzylphosphinoxyd

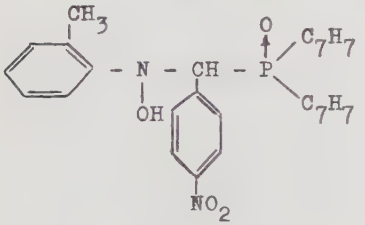


XL XXXVIII

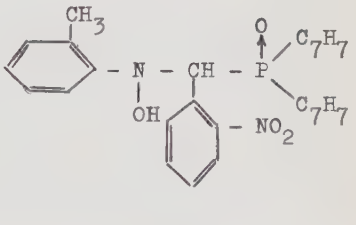
XLI XLII

(XVII) und Alkylmagnesiumjodid (XXXIX) leicht erhalten und ohne Isolierung weiter umgesetzt werden. Mit dem einfachen Nitron, dem Benzaldoxim-N-phenyl-äther (XL) bildet sich glatt die Anlagerungsverbindung (XLI), die durch Zugabe von Säure das erwartete N-(α-Dibenzylphosphinyl-benzyl)-phenylhydroxylamin (XLII) ergab.

In ähnlicher Weise wurde aus dem bisher nicht bekanntem 4-Nitro-benzaldoxim-N-o-tolyläther das N-(α-Dibenzylphosphinyl-p-nitrobenzyl)-o-methyl-phenylhydroxylamin (XLIII) und aus dem ebenfalls erstmals dargestellten 2-Nitro-benzaldoxim-N-o-tolyläther das N-(α-Dibenzylphosphinyl-o-nitrobenzyl)-o-methyl-phenylhydroxylamin (XLIV) erhalten:

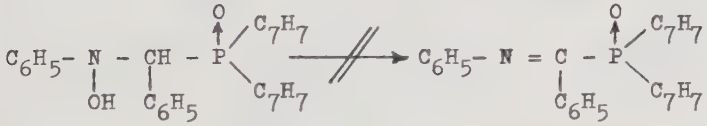


XLIII



XLIV.

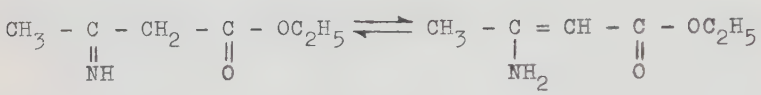
Die Hydroxylamin-phosphinoxyde sind farblose, gut kristallisierende Verbindungen, die in sehr guter Ausbeute erhalten wurden. Versuche, durch Wasserabspaltung zu den



XLII XLV

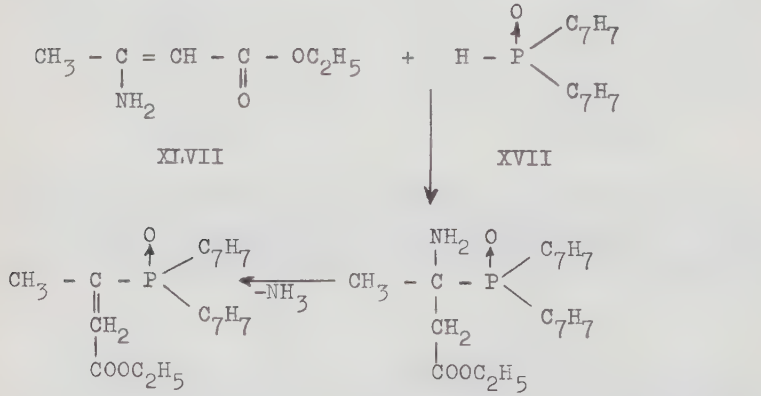
Phosphinyl-azomethinen (XLV) zu gelangen, hatten keinen Erfolg.

Unerwartete Ergebnisse wurden erhalten, als ich in einer weiteren Versuchsreihe versuchte, Dibenzylphosphinoxyd an Enamine von Carbonyl-Verbindungen anzulagern. Als erstes Beispiel wurde β-Imino-buttersäure-äthylester (XLVI) gewählt, der tautomer mit β-Amino-crotonsäure-äthylester (XLVII) ist :



XLVI XLVII

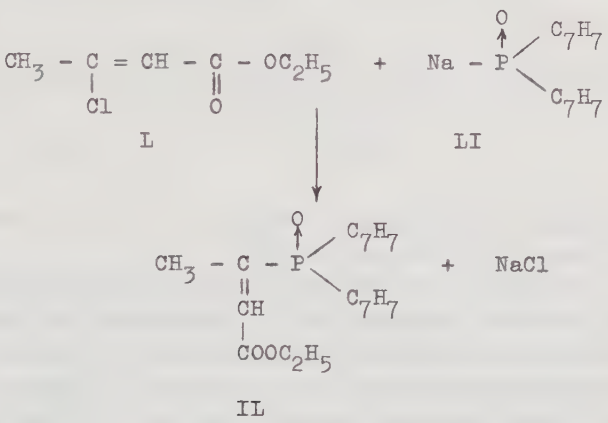
Eine Addition von Dibenzylphosphinoxyd sollte bei beiden Formen möglich sein, da auch die C=C-Doppelbindung im Aminocrotonsäureester durch die Estergruppe aktiviert ist. Der Versuch zeigte, daß in Gegenwart von Natriumhydrid eine Addition erfolgt, gleichzeitig aber aus dem Addukt (XLVIII) Ammoniak abgespalten wird, so daß β-Dibenzylphosphinyl-crotonsäure-äthylester (IL) als Endprodukt resultiert. Die Struktur dieser Verbindung wurde durch eine zweite Synthese bewiesen, bei der β-Chlor-crotonsäure-äthylester (L) mit



XLVII XVII

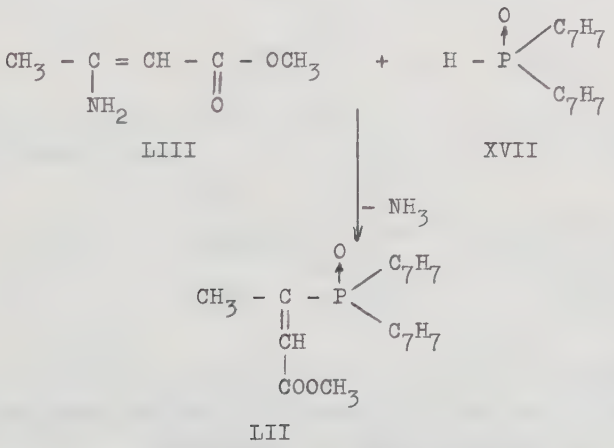
IL XLVIII

dem Natriumderivat des Dibenzylphosphinoxyds (LI) in Toluol



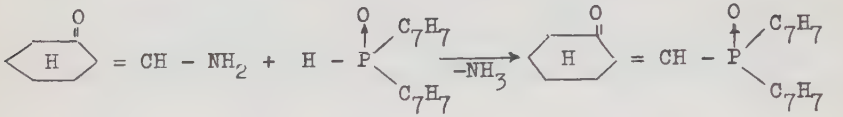
umgesetzt wurde. Die auf beiden Wegen erhaltenen ungesättig=ten Phosphinoxydester waren identisch.

Der entsprechende Methylester (LII) entstand in analoger Reaktion aus β-Amino-crotonsäure-methylester (LIII) und Di=benzylphosphinoxyd (XVII) :



Als Beispiel des Enamins eines Ketons wurde 2-Amino-methylen-

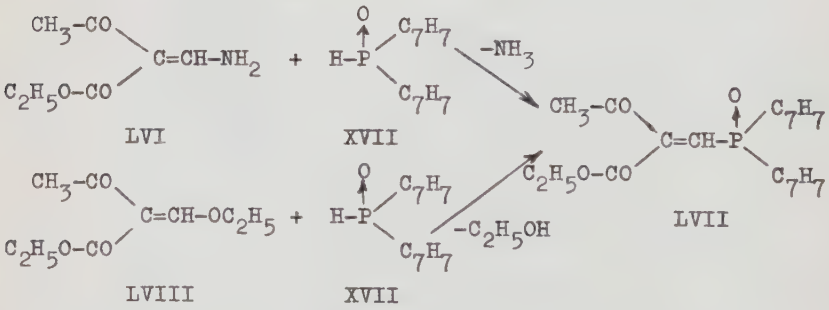
cyclohexanon (LIV) mit Dibenzylphosphinoxyd (XVII) umge=



LIV XVII LV

setzt, wobei das erwartete 2-(Dibenzylphosphinyl-methylen)-cyclohexanon (LV) erhalten wurde.

Diese Reaktionen sind deshalb von Interesse, weil in relativ einfacher Reaktion α,β-ungesättigte tertiäre Phos= phinoxyde erhalten werden, von denen bisher wegen der schwie= rigen Zugänglichkeit nur wenige Verbindungen bekannt sind. Ich habe daher versucht, die Reaktion auch auf die Aminome= thylen-Derivate von Dicarbonyl-Verbindungen auszudehnen und zunächst Aminomethylen-acetessigsäure-äthylester (LVI) mit Dibenzylphosphinoxyd (XVII) umgesetzt. Auch hierbei fand ein glatter Austausch der Aminogruppe zu α-(Dibenzylphos= phinyl-methylen)-acetessigsäure-äthylester (LVII) statt. Die gleiche Reaktion ließ sich auch mit α-Äthoxymethylen-



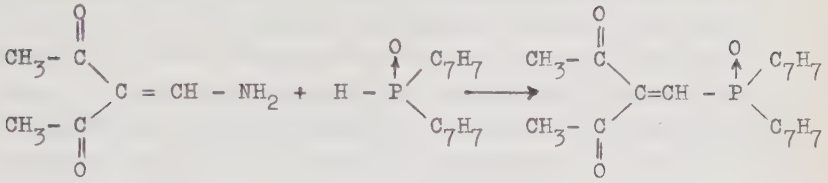
LVI XVII

LVIII XVII LVII

acetessigsäure-äthylester (LVIII) durchführen; hierbei ent= stand unter Abspaltung von Äthanol die gleiche Verbindung (LVII) wie aus Amino-methylen-acetessigester.

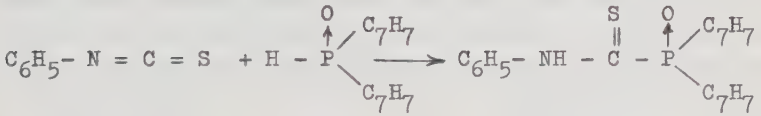
Auch mit 3-Amino-methylen-acetylaceton (LIX) konnte der Austausch durchgeführt werden und ergab 3-(Dibenzyl=

phosphinyl-methylen)-acetylaceton (LX):



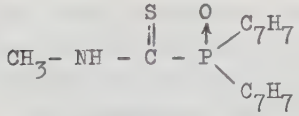
LIX XVII LX.

In Fortsetzung der Additionreaktionen des Dibenzylphos= phinoxyds an Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen habe ich mich dann mit der Einwirkung des Dibenzylphosphinoxyds auf Senföle befaßt. K.F. Stork [5] hat an einem Beispiel gezeigt, daß Dibenzylphosphinoxyd in Gegenwart von Triäthylamin an Phenylsenföl (LXI) zu N-Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphos= phinoxyd (LXII) angelagert wird. Ich stellte zunächst fest, daß die Reaktion auch mit weiteren Senfölen glatt verläuft

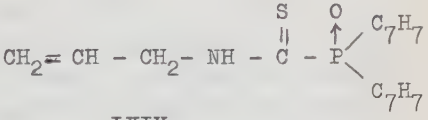


LXI XVII LXII

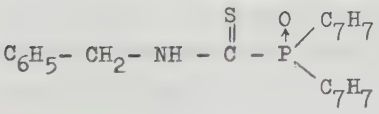
und bessere Ausbeuten ergibt, wenn sie mit wenig Natriumäthy= lat katalysiert wird. Auf diese Weise erhielt ich mit Methyl-,



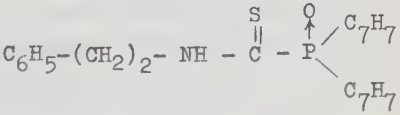
LXIII



LXIV



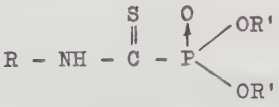
LXV



LXVI

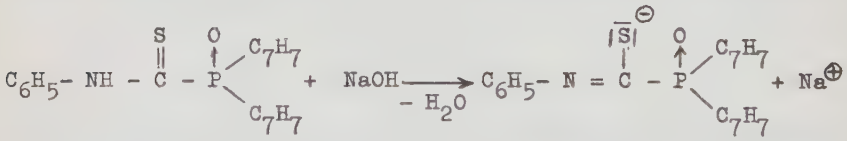
Allyl-, Benzyl- und Phenyläthyl-senföl die N-substituierten Thiocarbaminyl-phosphinoxyde (LXIII) - (LXVI) in Form gut kristallisierender, farbloser Verbindungen.

Von Interesse war bei diesen Verbindungen die Stabilität der Bindung zwischen dem Phosphoratom und der Thiocarbaminyl-Gruppe, da in den sehr ähnlich gebauten N-substituierten Carbaminyl-phosphonsäureestern (LXVII) eine sehr la=



LXVII

bile C-P-Bindung vorliegt. Diese Verbindungen sind daher in der Lage, den Carbaminylrest leicht auf nucleophile Verbindungen, vor allem Amine, zu übertragen und zeigen dadurch biologische Aktivität. In Modellversuchen prüfte ich daher das Verhalten des N-Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyds (LXII) und fand, daß die C-P-Bindung unerwartet stabil gegen nucleophile Angriffe ist. In Lauge ist die Verbindung

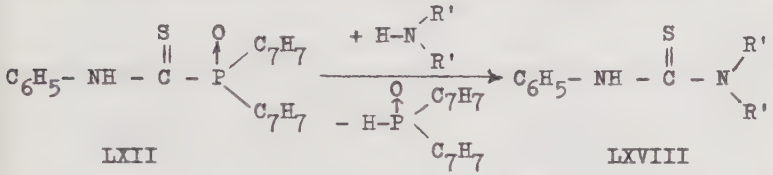


LXII LXII a

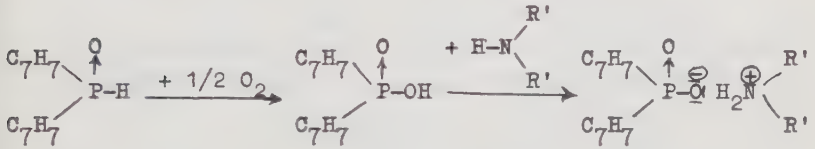
unter Salzbildung (LXIIa) löslich und kann durch Säure unzersetzt wieder ausgefällt werden. Erst durch längeres Kochen mit mindestens 20 %iger Lauge wird Dibenzylphosphinoxyd abgespalten und durch Luftsauerstoff zum Natriumsalz der Dibenzylphosphinsäure oxydiert.

Auch gegen Amine sind die Verbindungen bei Temperaturen von 50 - 80° stabil. Erst beim Kochen in einem großen Basen=

überschuß - bei dem die Base als Lösungsmittel verwendet wurde - gelang mir die Spaltung der C-P-Bindung, wenn die stärker basischen Amine benutzt wurden. Dabei bildeten sich zunächst die substituierten Thioharnstoffe (LXVIII) und Di=



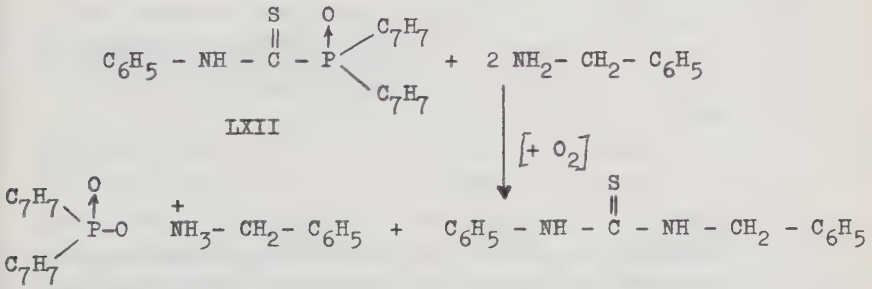
LXII LXVIII



XVII LXIX LXX

benzylphosphinoxyd (XVII), das dann zur Phosphinsäure (LXIX) oxydiert wird und mit überschüssigem Amin das Aminsalz der Dibenzylphosphinsäure (LXX) ergibt.

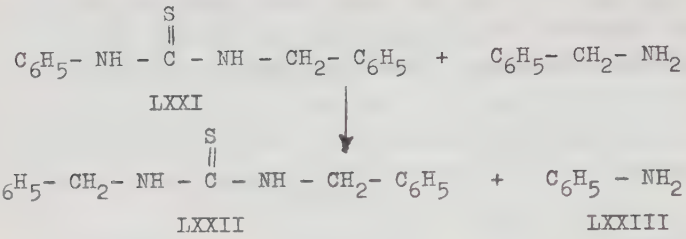
Im Falle des Benzylamins entstand bei der Spaltung von N-Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd (LXII) nicht der



LXII LXXIV LXXI

erwartete N-Phenyl-N'-benzyl-thioharnstoff (LXXI), sondern durch weitere Umsetzung der symmetrische N.N'-Dibenzyl-thio=

harnstoff (LXXII) neben Anilin (LXXIII) und dem Benzyl=



aminsalz der Dibenzylphosphinsäure (LXXIV).

Über die bei der Spaltung des N-Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyds mit verschiedenen Aminen erhaltenen Produkte gibt die Tabelle 1 eine Übersicht:

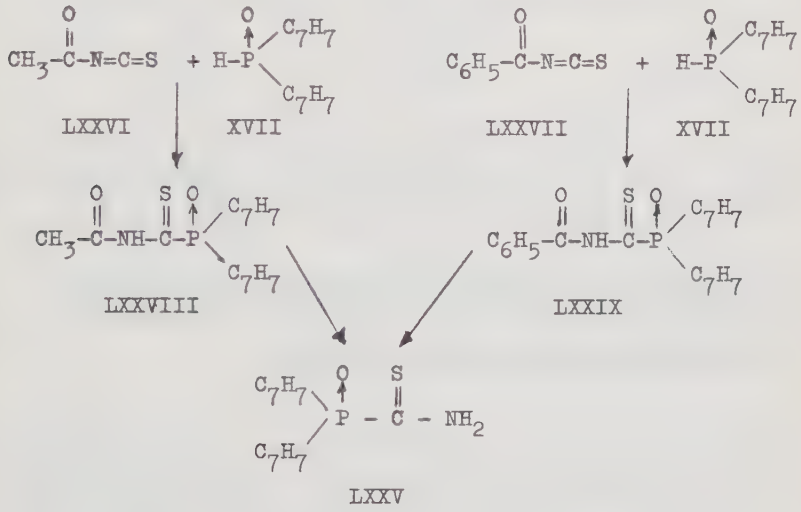
Amin	Bad= temperatur	Reaktions= dauer	Spaltprodukte
Anilin	200°	24 h	keine Spaltung
Piperidin	130°	16 h	Piperidin-N-thiocarbanilid; Piperidinsalz der Dibenzyl= phosphinsäure.
Morpholin	140-150°	16 h	Morpholin-N-thiocarbanilid; Morpholinsalz der Dibenzyl= phosphinsäure.
Pyrrol	140-150°	16 h	keine Spaltung
Benzylamin	200°	12 h	N.N¹Dibenzyl-thioharnstoff Benzylaminsalz d. Dibenzyl= phosphinsäure.

Tabelle 1

Zum Vergleich wurden bei den Versuchen gleichzeitig die erhaltenen Spaltprodukte auch auf gewohntem Wege dargestellt, und zwar die Thioharnstoffe aus den entsprechenden Senfölen und Aminen und die Salze aus Dibenzylphosphinsäure und den entsprechenden Aminen.

Die unerwartete Beständigkeit der C-P-Bindung der N-sub= stituierten Thiocarbaminyl-phosphinoxyde gegen Basen gab mir

die Möglichkeit, nun auch den Stammkörper dieser Verbindungen, das unsubstituierte Thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd (LXXV) dadurch darzustellen, daß ich Acetylsenföl (LXXVI) und Benzoylsenföl (LXXVII) mit Dibenzylphosphinoxyd (XVII)



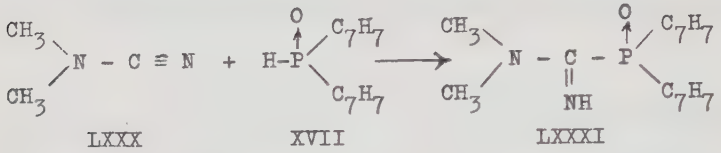
zu den N-acylierten Thio-carbaminyl-dibenzylphosphinoxyden (LXXVIII) und (LXXIX) umsetzte und diese mit Lauge zur nicht substituierten Verbindung (LXXV) verseifte.

Zum Abschluß der Additionsreaktionen des Dibenzylphosphinoxyds an Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen habe ich dann kurz die Frage gestreift, ob die Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindung Dibenzylphosphinoxyd zu addieren vermag. Ältere Versuche in dieser Richtung [6] hatten ergeben, daß einfache Nitrile sich mit Dibenzylphosphinoxyd nicht umsetzen, sondern nur solche, die wie das Trichloracetonitril auch andere nucleophile Partner unter a l k a l i s c h e r Katalyse addieren. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen

---

6) N.Kreutzkamp, unveröffentlichte Versuche.

konnte Dibenzylphosphinoxyd (XVII) an N.N-Dimethyl-cyanamid (LXXX) durch Anwendung geringer Mengen Natriumäthylat addiert

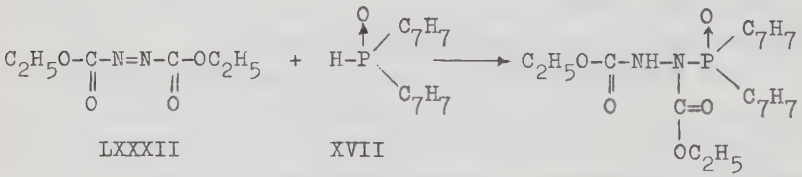


LXXX XVII LXXXI

werden; das gebildete N.N-Dimethyl-dibenzylphosphinyl-form= amidin (LXXXI) wurde durch Einleiten von Salzsäure-Gas in die Reaktionsmischung als Hydrochlorid isoliert.

3. UMSETZUNGEN VON DIBENZYLPHOSPHINOXYD MIT STICKSTOFF-STICKSTOFF-MEHRFACHBINDUNGSSYSTEMEN.

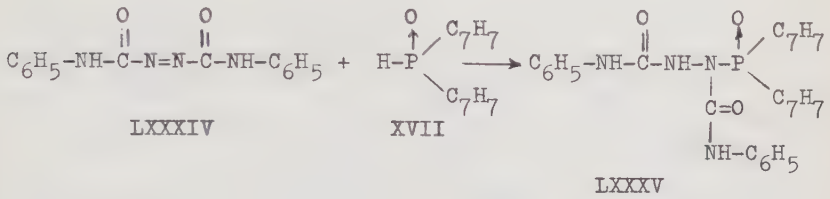
Das einzige bisher bekannte Beispiel für die Anlagerung eines sekundären Phosphinoxyds an eine N = N-Bindung wurde von K.F. Stork [5] gegeben, der Dibenzylphosphinoxyd (XVII) mit Azodicarbonsäureäthylester (LXXXII) zu N-Dibenzylphos=



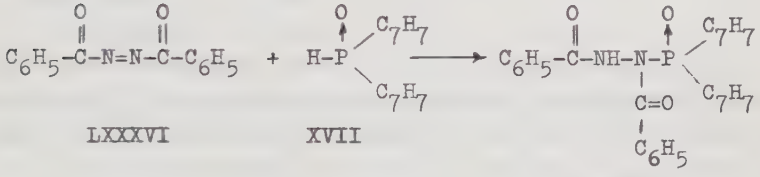
LXXXII XVII LXXXIII

phinyl-hydrazo-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester (LXXXIII) um= setzte, und dadurch erstmals zeigen konnte, daß sekundäre Phosphinoxyde durch Anlagerung auch P-N-Bindungen zu knüpfen vermögen. Ich habe Reaktionen dieser Art eingehender unter= sucht und gefunden, daß eine Addition von Dibenzylphosphin= oxyd nur dann möglich ist, wenn die beiden Stickstoffatome der Azogruppe durch elektronenziehende Gruppen substituiert

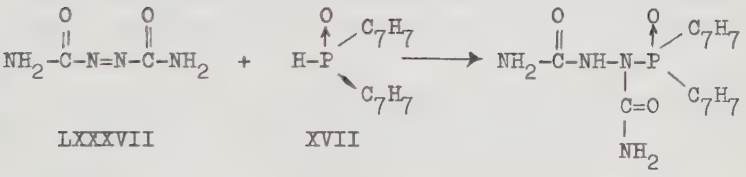
sind. So gelang mir die Anlagerung an Azodicarbonsäure-dianilid (LXXXIV) zum Hydrazo-phosphinoxyd (LXXXV) ebenso



LXXXIV XVII LXXXV



LXXXVI XVII LXXXVIII



LXXXVII XVII IXC

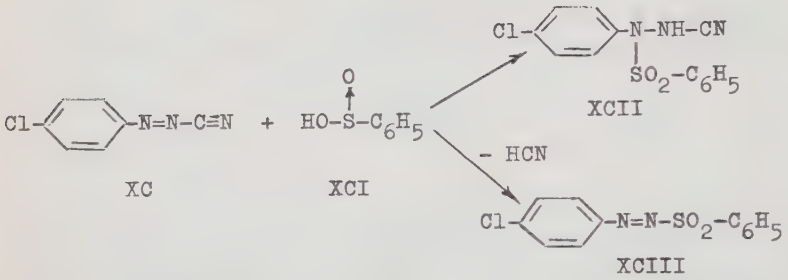
wie die Anlagerung an Azodibenzoyl (LXXXVI) und Azodicarbonsäure-diamid (LXXXVII) zu den Verbindungen (LXXXVIII) und (IXC).

Einfache Azoverbindungen ohne aktivierende Gruppen an den Stickstoffatomen, wie z.B. Azobenzol, reagieren nicht mit Dibenzylphosphinoxyd. Es war daher von Interesse festzustellen, wie sich Azoverbindungen mit nur einer elektronenziehenden Gruppe gegen Dibenzylphosphinoxyd verhalten. Als Modellsubstanz wurde zunächst 4-Chlor-benzol-azo-cyanid (XC) gewählt, weil diese Verbindung von A.Hantsch und Mitarbeitern[7])

---

7) A.Hantsch und Mitarbeiter, Ber.dtsch.chem.Ges. 30,312 und 2548 (1897).

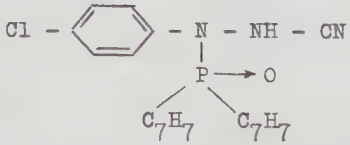
mit Benzolsulfinsäure (XCI) - die häufig ähnliche Reaktionen zeigt wie die sekundären Phosphinoxyde - je nach Versuchs=



XC XCI XCII XCIII

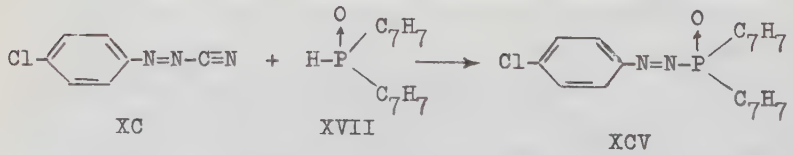
bedingungen entweder Addition zur Hydrazoverbindung (XCII) oder unter Abspaltung der Cyangruppe zu einem Azosulfon (XCIII) reagiert.

Alle Versuche, bei der Umsetzung von 4-Chlor-benzol-azo-cyanid (XC) mit Dibenzylphosphinoxyd (XVII) zu einem Additionsprodukt (XCIV) zu gelangen, schlugen fehl. Viel=



XCIV

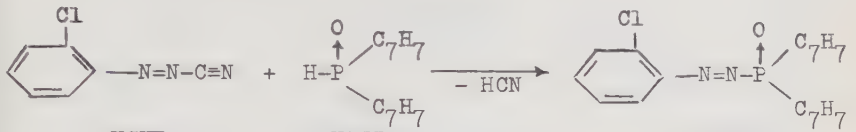
mehr wurde die Cyanidgruppe durch die Dibenzylphosphinyl-



XC XVII XCV

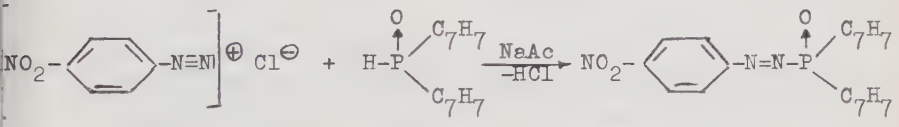
Gruppe substituiert, wobei das N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-chlorphenyl-diimid (XCV) entstand. In entsprechender Weise konnte auch das 2-Chlor-benzol-azo-cyanid (XCVI) unter Ab=

spaltung von Blausäure zu N-Dibenzylphosphinyl-N'-2-chlor=phenyl-diimid (XCVII) umgesetzt werden:



XCVI XVII XCVII

Diese Substitutionsreaktionen des Dibenzylphosphinoxyds, bei denen Verbindungen der bisher nicht bekannten Klasse der Azophos=phinoxyde entstanden, veranlaßten mich zu einer Untersuchung der Umsetzung von Diazoniumsalzen mit Dibenzylphosphinoxyd, bei der die gleichen Verbindungen zu erwarten waren, zumal F.Suckfüll und H.Haubrich [8] vor kurzem auch Ester der phosphorigen Säure erfolgreich mit Diazoniumsalzen kuppeln konnten. Schon der erste Versuch, der mit p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid (XCVIII) durch=geführt wurde, führte zur Isolierung des erwarteten N-Dibenzyl=



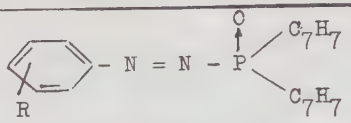
XCVIII XVII IC

phosphinyl-N'-4-nitrophenyl-diimids (IC); gute Ausbeuten wurden allerdings nur dann erzielt, wenn die Reaktion in der Weise durchgeführt wurde, daß eine wäßrige Lösung des Diazoniumsal=zes zunächst mit Natriumacetat bis zur annähernd neutralen Re=aktion versetzt und dann zu einer Lösung von Dibenzylphosphin=oxyd in Äthanol gegeben wurde. Durch Zugabe von Wasser wurde die Azoverbindung zusammen mit nicht umgesetztem Dibenzylphos=phinoxyd ausgefällt und durch mehrfaches Umkristallisieren oder durch Extraktion mit Ligroin gereinigt.

---

8) F.Suckfüll und H.Haubrich, Angew. Chem. 70,238 (1958).

Nach der gleichen Methode wurde eine Anzahl ähnlicher Verbindungen dargestellt. Eine Übersicht über die erhaltenen Diimide gibt folgende Tabelle 2. Die aus 2-Chlor- und

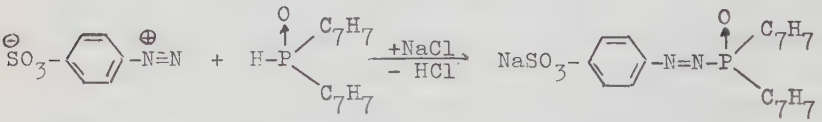


R	Fp	Absorptions-max. [mμ]	Ausbeute
2-NO_2	128°	516	70 %
3-NO_2	127°	512	74 %
4-NO_2	164°	518	90 %
4-COOH	173°	515	70 %
2-NO_2; 4-OC_2H_5	120°	517	89 %
4-Cl	112°	518	90 %
2-Cl	118°	509	75 %

Tabelle 2

4-Chlorbenzol-diazoniumchlorid erhaltenen Verbindungen waren mit denen aus den entsprechenden Diazocyaniden erhaltenen Substanzen identisch.

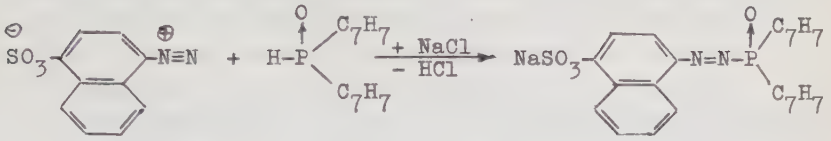
Die Diazoniumsalze der Sulfanilsäure (C) und der 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure (CI) wurden in einer wäßrig-alkoholi-



C XVII CII

schen Suspension mit Dibenzylphosphinoxyd (XVII) umgesetzt,

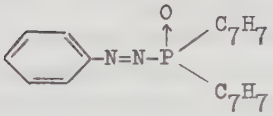
wobei die Reaktionsprodukte (CII) und (CIII) zunächst in Lö=



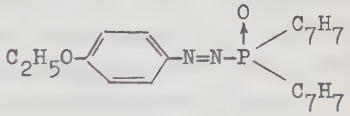
CI XVII CIII

sung gingen und nach vollständiger Umsetzung mit Natriumchlo=rid als Natriumsulfonate ausgesalzen wurden.

Verbindungen, die keine elektronenziehenden Gruppen am Benzolkern besitzen, fielen als rote Öle an und konnten auch durch Umfällen nicht gereinigt werden. So konnte ich das N-Dibenzylphosphinyl-N'-phenyl-diimid (CIV) und das N-Diben=zylphosphinyl-N'-4-äthoxyphenyl-diimid (CV) nur in Form hoch=



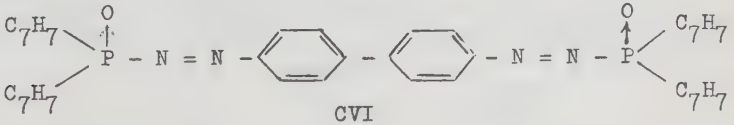
CIV



CV

viskoser Öle erhalten, die sich auch durch Vakuumdestillati=on nicht reinigen ließen. Sie wurden zur Identifizierung in kristalline Derivate überführt und in dieser Form analysiert (vergl. unten).

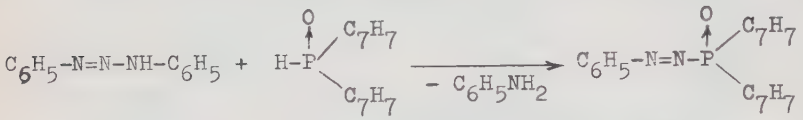
Dagegen ergab diazotiertes Benzidin mit Dibenzylphos=phinoxyd in glatter Reaktion das erwartete p.p'-Bis-azo-di=



CVI

benzylphosphinyl-diphenyl (CVI).

Auch das Diazoaminobenzol (CVII) setzte sich mit Di=benzylphosphinoxyd (XVII) unter Abspaltung von Anilin (LXXIII) zu der gleichen Verbindung um, die auch aus Benzoldiazoni=

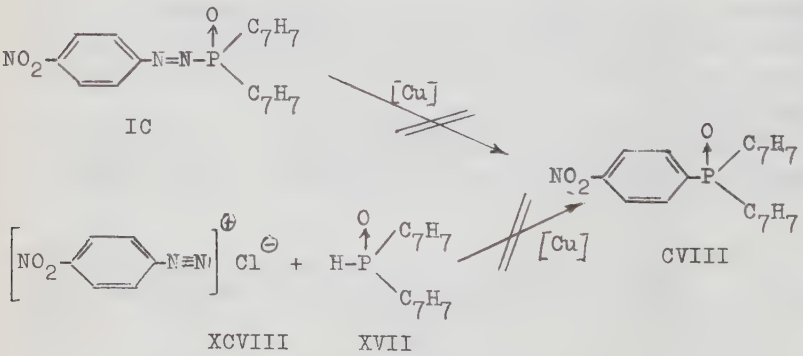


CVII XVII LXXIII CIV

umchlorid entsteht; die Ausbeute ist allerdings geringer und die Reinheit des Endproduktes befriedigt nicht.

Alle N-Dibenzylphosphinyl-N'-aryl-diimide sind sowohl gegen Säuren als auch gegen Basen relativ beständig. Erst bei längerem Stehen bei p_H-Werten von mehr als 10 bzw. klei=ner als 4 zersetzen sich die Verbindungen langsam.

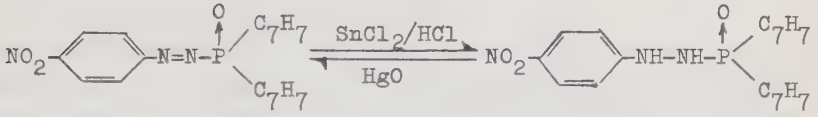
Thermisch sind die Produkte sehr stabil. So konnte ich die Azoverbindungen noch nach zweistündigem Kochen in Toluol unverändert zurückgewinnen. Eine Stickstoffabspaltung in Gegenwart von feinverteiltem Kupfer nach Art der Bart'schen Reaktion zum Dibenzylphosphinyl-4-nitrobenzol (CVIII) gelang - auch bei der Verwendung der einzelnen Komponenten (Diazo=niumsalz, Phosphinoxyd und Kupfer) - nicht:



IC XCVIII XVII CVIII

Anschließend habe ich, besonders zur Charakterisierung der als Öle anfallenden Phosphinyl-aryl-diimide, aus den Azo=

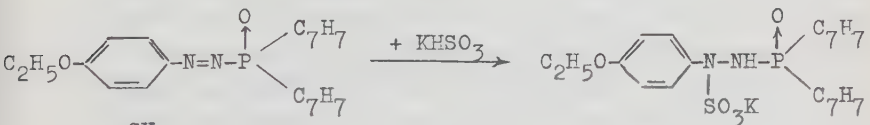
verbindungen die entsprechenden Hydrazinverbindungen darzu= stellen versucht. Als Modellsubstanz wählte ich zunächst das gut kristallisierende N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitro- phenyl-diimid. Bei der Reduktion mit Kupfer-I-chlorid in Äthanol erhielt ich jedoch ebenso wie bei der Verwendung von Zink-Eisessig nicht die Hydrazinverbindung, sondern nur Dibenzylphosphinsäure. Mit guter Ausbeute gelang dagegen die Reduktion mit Zinn-II-chlorid/Salzsäure in alkoholischer Lösung. Die leicht gelblichen Kristalle des N-Dibenzylphos=



IC CIX

phinyl-N'-4-nitrophenyl-hydrazins (CIX) zeigten einen Schmelz= punkt von 210° und konnten mit Quecksilber-II-oxyd wieder in die Azoverbindung überführt werden. In gleicher Weise konnte ich auch das ölige N-Dibenzylphosphinyl-N'-phenyl- diimid reduzieren und dadurch in eine gut kristallisierende Substanz überführen.

Eine andere Möglichkeit, die öligen Azoverbindungen in kristalline Substanzen zu überführen, ist durch die Addition von Bisulfit an die Doppelbindung der Azogruppe gegeben. Die Reaktion gelang glatt durch die Einwirkung einer entsprechen= den Menge Kaliumbisulfit auf eine alkoholische Lösung der

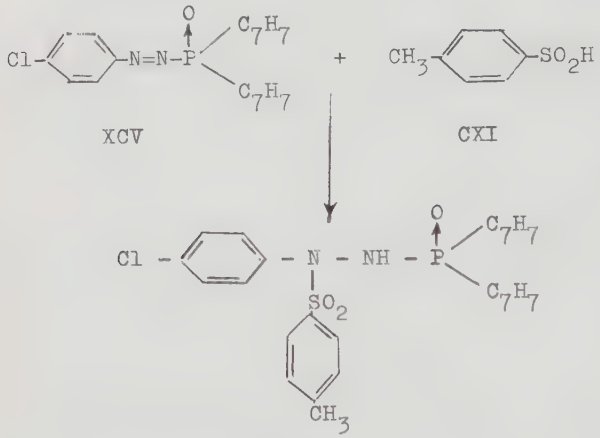


CV CX

Dibenzylphosphinyl-aryl-diimide. Die entstehenden farblosen Salze der N-Dibenzylphosphinyl-N'-aryl-hydrazin-N-sulfonsäu=

ren, z.B. (CX), sind gut wasserlösliche Substanzen.

Auch die Addition von p-Toluolsulfinsäure (CXI) an N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-chlorphenyl-diimid (XCV) gelang



XCV CXI

CXII

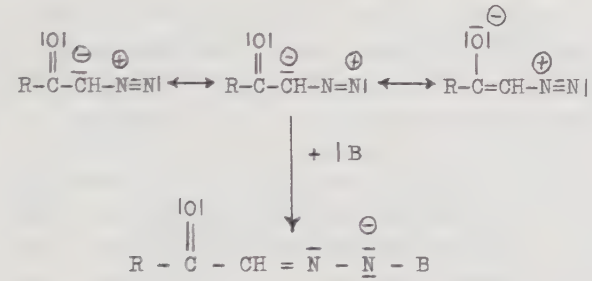
durch achtstündiges Einwirken der Sulfinsäure auf die Azoverbindung in Alkohol bei Zimmertemperatur. Die entstandene N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-chlorphenyl-hydrazino-N-4-toluolsulfinsäure bildet farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 98°.

In einer weiteren Versuchsreihe untersuchte ich dann die Umsetzungen a l i p h a t i s c h e r Diazoverbindungen mit Dibenzylphosphinoxyd. Erwartungsgemäß ergab sich zunächst, daßsich unsubstituierte Diazoderivate vom Typ des Diazomethans mit Dibenzylphosphinoxyd nicht umsetzen, da die elektrophilen Eigenschaften dieser Verbindungen gegenüber den nucleophilen völlig in den Hintergrund treten [9] und daher mit dem nucleophilen Dibenzylphosphinoxyd nicht

---

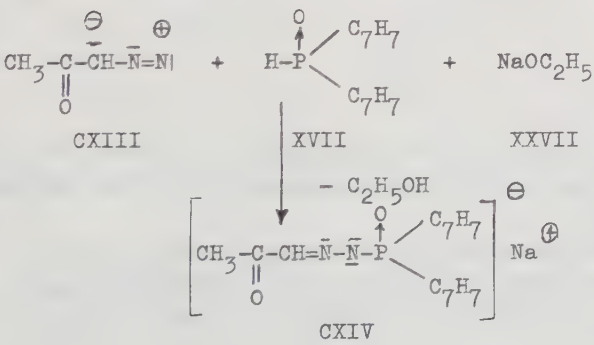
9) R.Huisgen, Angew. Chem. 67,439 (1955)

reagieren. Stärker ausgeprägte elektrophile Eigenschaften besitzen dagegen die Diazoketone [9], die auch mit nucleophilen



Verbindungen zu reagieren vermögen. Reaktionen dieser Art sind schon lange Zeit bekannt. So setzten L.Wolf [10] und H.Lindenhayn [11] Kaliumcyanid mit Diazoacetophenon und H.von Pechmann [12] Kaliumsulfit mit Diazoessigester um. Es war daher zu erwarten, daß auch Dibenzylphosphinoxyd in ähnlicher Weise reagieren würde.

Vorversuche, bei denen Acetyl-diazomethan (CXIII) mit Dibenzylphosphinoxyd (XVII) und Natriumäthylat (XXVII) in Alkohol erwärmt wurde, ergaben nach Entfernung des Lösungsmittels zunächst nur Reaktionsprodukte ohne Stickstoff. Zum Erfolg führ-

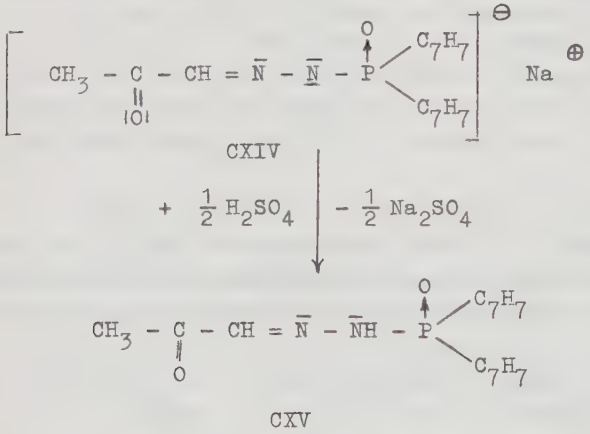


CXIII XVII XXVII

CXIV

10) L.Wolf, Liebigs Ann. Chem. 325,148 (1902)
11) H.Lindenhayn, Ber.dtsch.chem.Ges. 36,4126 (1903)
12) H.von Pechmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 28,1847 (1895)

ten nach mehreren vergeblichen Versuchen erst solche Reaktionsbedingungen, bei denen äquimolare Mengen der Reaktionspartner in wenig Alkohol bei Zimmertemperatur aufeinander einwirkten, das Reaktionsprodukt durch Äther ausgefällt und durch vorsichtiges Umfällen gereinigt wurde. Die Analyse ergab das Vorliegen des Natriumsalzes des N-Dibenzylphosphinyl-N'-methylglyoxal-hydrazons (CXIV). Die Verbindung ist thermisch sehr instabil und zersetzt sich in organischen Lösungsmitteln bereits bei 40° unter Stickstoffentwicklung: hierdurch erklären sich die anfänglichen Mißerfolge. Etwas stabiler ist das aus dem Natriumsalz durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure hergestellte N-Dibenzylphosphinyl-N'-methylglyoxal-hydrazon (CXV). Diese Verbindung kann ei-



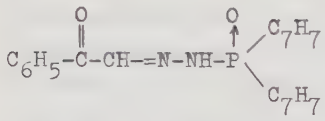
CXIV

CXV

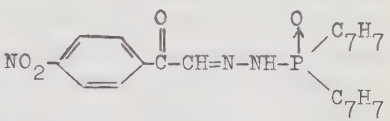
nige Zeit, ohne sich zu zersetzen, auf 50° erhitzt werden. Erst bei längerem Kochen oder bei Temperaturen über 60° zersetzt sie sich.

In analoger Weise setzte ich dann Benzoyl, p-Nitrobenzoyl- und Naphthoyl-diazomethan zu den N-Dibenzylphosphinyl-hydrazonen (CXVI) - ((CXVIII) um, wobei in allen

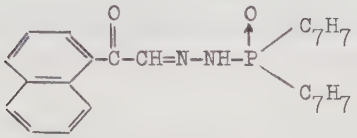
Fällen zunächst die Natriumsalze isoliert und dann mit Säure die Hydrazone freigemacht wurden. Auch Azibenzil



CXVI

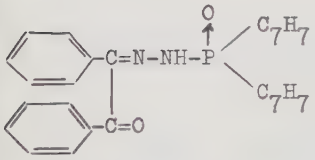


CXVII

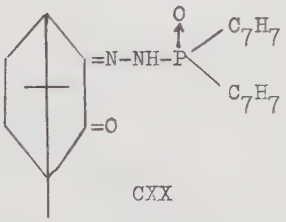


CXVIII

und Diazocampfer ergaben in glatter Reaktion die Verbindungen (CXIX) und (CXX). Alle diese Verbindungen sind thermo=

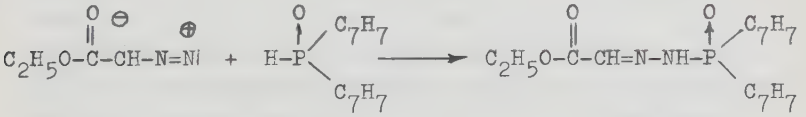


CXIX



CXX

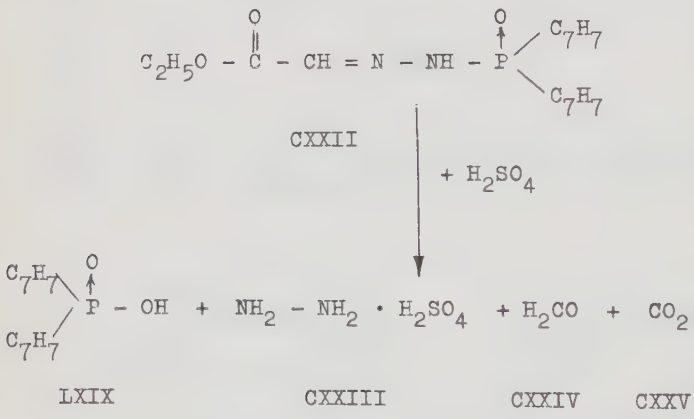
labil und zersetzen sich schon beim Erhitzen in organischen Lösungsmitteln. Eine Ausnahme war lediglich das aus Diazo=



CXXI XVII CXXII

essigester (CXXI) und Dibenzylphosphinoxyd (XVII) dargestell=

te N-Dibenzylphosphinyl-N'-glyoxylsäureäthylester-hydrazon (CXXII), das sich unzersetzt in Wasser löst. Die Lösung kann sogar bis zu zwei Stunden zum Sieden erhitzt werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Nach zweistündigem Kochen beginnt eine Abscheidung von Dibenzylphosphinsäure. Beim Kochen mit 10 %iger Schwefelsäure begann die Zersetzung bereits nach 5 Minuten und war nach 10 Minuten, wie aus der Menge der ausgeschiedenen Dibenzylphosphinsäure hervorging, quantitativ. Als Spaltprodukte konnten Dibenzylphosphinsäure (LXIX), Hydrazinsulfat (CXXIII), Formaldehyd (CXXIV) und Kohlendioxyd (CXXV) festgestellt werden. Auch gegen



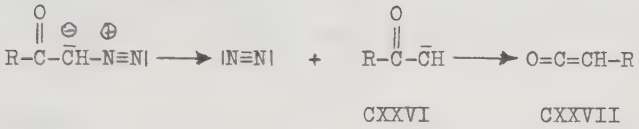
Alkali ist das N-Dibenzylphosphinyl-N'-glyoxylsäureäthylester-hydrazon empfindlich.

Im Zusammenhang mit den Additionsreaktionen des Dibenzylphosphinoxyds an Diazoketone habe ich dann untersucht, welche Verbindungen bei der Umsetzung entstehen, wenn gleichzeitig eine Eliminierung des Stickstoffs durch Metallkatalysatoren erzwungen wird. Reaktionen dieser Art zwischen Diazoketonen und den verschiedensten Verbindungen sind in großer Zahl bekannt [13]. Die Struktur der entstehenden Re-

---

13) Zusammenfassung von F.Weygand und H.J.Bestmann, Angew. Chem. 72,535 (1960).

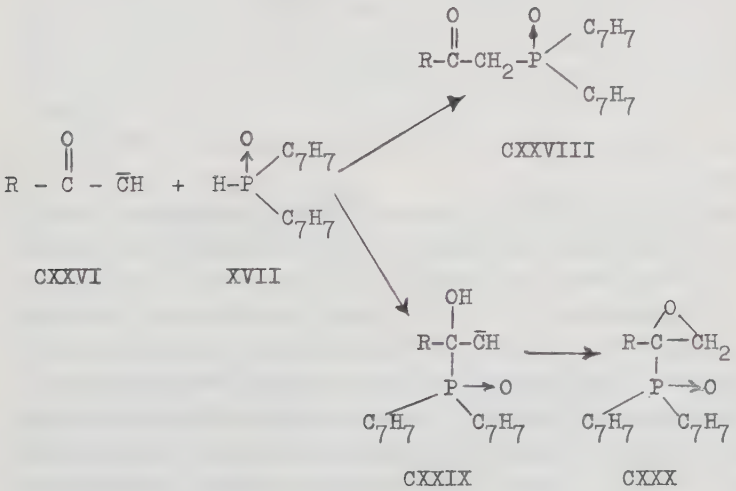
aktionsprodukte hängt dabei einerseits von der Art des Diazoketons und der eingesetzten nucleophilen Verbindung ab, anderseits aber auch von den Katalysatoren, durch die die Abspaltung des Stickstoffs erzwungen wird. In jedem Falle beginnt die Reaktion mit der Bildung des Zwischen= produktes (CXXVI), das entweder direkt mit dem nucleo=



CXXVI CXXVII

philen Partner reagiert oder sich zunächst durch Umlage= rung zu einem Keten (CXXVII) stabilisiert.

Wie P.Yates [14] an einer Reihe von Beispielen feststell= te, tritt bei der Verwendung von feinverteiltem Kupfer als Katalysator die Umlagerung zum Keten nicht ein, und das Zwischenprodukt (CXXVI) reagiert direkt mit dem nucleophi= len Partner. Im Falle des Dibenzylphosphinoxyds (XVII) sind



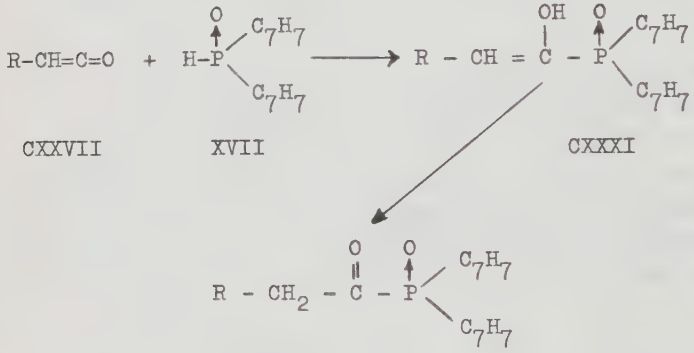
CXXVI XVII CXXVIII CXXIX CXXX

dann theoretisch zwei Möglichkeiten zur Reaktion gegeben,

14) P.Yates, J.Amer.chem.Soc. 74,5376 (1952)

je nachdem, ob das Phosphoratom an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom des Zwischenproduktes (CXXVI) oder an der Carbonylgruppe selbst angreift; als Reaktions= produkte könnten dementsprechend entweder Acylmethyl-di= benzylphosphinoxyd (CXXVIII) oder das α-Epoxy-phosphin= oxyd (CXXX) entstehen.

Lagert sich dagegen das Zwischenprodukt zunächst zum Keten (CXXVII) um, wie es bei der Verwendung von Silber= oxyd oder feinverteiltem Silber meist der Fall ist, so wa=



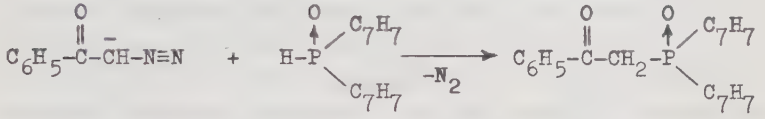
CXXVII XVII CXXXI

CXXXII

ren als Reaktionsprodukte α-Oxo-phosphinoxyde (CXXXII) zu erwarten.

Im ersten Experiment wurde Benzoyldiazomethan (CXXXIII) in Toluol mit einer äquimolaren Menge Dibenzylphosphinoxyd (XVII) in Gegenwart von Kupferbronze umgesetzt. Bei einer Reaktionstemperatur von 60° C setzte eine starke Stickstoff= entwicklung ein, die nach 20 Minuten beendet war. Aus der Lösung wurde ein Produkt isoliert, das keinen Stickstoff mehr enthielt und bei 172° schmolz. Brom und Kaliumperman= ganatlösung wurden durch die Verbindung nicht entfärbt und weder mit Pyridin noch mit Perjodsäure konnte eine Epoxy-

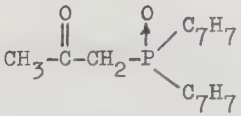
Verbindung [15] nachgewiesen werden. Dagegen war das Produkt identisch mit dem von C.Pich [4] dargestellten ω-Dibenzylphosphinyl-acetophenon (CXXXIV), woraus folgt, daß die Reaktion in folgender Weise ohne Umlagerung verlaufen war:



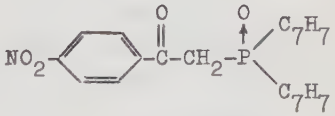
CXXXIII XVII CXXXIV

Das Vorliegen einer β-Oxo-Verbindung ergab sich auch aus der Tatsache, daß sich mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin leicht das entsprechende Hydrazon bildete, dagegen auch bei längerem Kochen in methanolischer Kalilauge die β-Oxo-Verbindung nicht gespalten wurde, wie dies bei α-Oxo-phosphinoxyden der Fall ist.

Auch bei der Reaktion von Dibenzylphosphinoxyd (XVII) mit Acetyl-diazomethan und p-Nitrobenzoyl-diazomethan in Gegenwart von feinverteiltem Kupfer konnten ausschließlich die β-Oxo-Verbindungen (CXXXV) und (CXXXVI) isoliert werden:



CXXXV



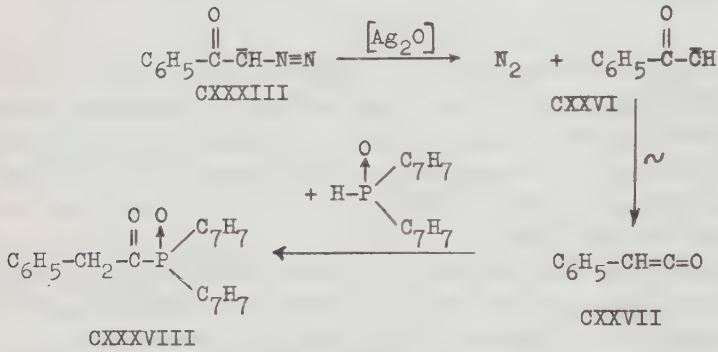
CXXXVI

Weniger eindeutig waren die Umsetzungen in Gegenwart von feinverteiltem Silberoxyd. Offenbar hängen diese Reaktionen in undurchsichtiger Weise von den eingesetzten

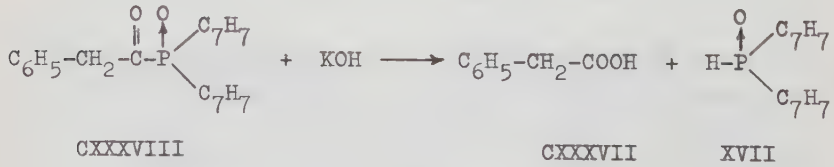
---

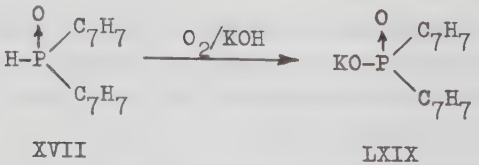
15) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band II, Seite 448, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

Mengenverhältnissen ab. Nur im Falle des Benzoyldiazomethans (CXXXIII) gelang es mir, eine Verbindung zu isolieren, die mit der unter Verwendung von Kupferbronze entstandenen Verbindung nicht identisch war, keine Epoxyd-Reaktion zeigte und durch Lauge leicht zu Phenylessigsäure (CXXXVII) und Dibenzylphosphinsäure (LXIX) gespalten wird, wie dies für α-Oxo-phosphinoxyde charakteristisch ist. Danach ist also die Reaktion von Dibenzylphosphinoxyd (XVII) mit Benzoyldiazomethan (CXXXIII) unter Umlagerung verlaufen und bei dem Reaktionsprodukt handelt es sich um Phenylacetyl-dibenzylphosphinoxyd (CXXXVIII):



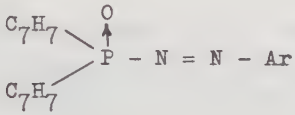
Die Spaltung durch Lauge verläuft in folgender Weise:





4. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON N-DIBENZYLPHOSPHINYL-N'-ACYL- UND N.N'-BIS-DIBENZYLPHOSPHINYL-DIIMIDEN.

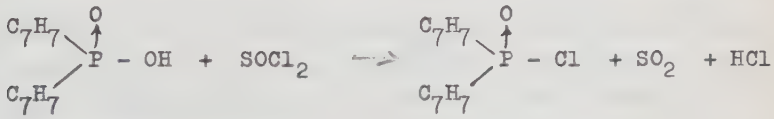
Bei den im vorhergehenden Teil dieser Arbeit beschriebenen N-Dibenzylphosphinyl-N'-aryl-diimiden (CXXXIX) ist die



CXXXIX

-N=N-Bindung durch den elektronenziehenden Phosphinylrest genügend aktiviert, um nucleophile Partner wie Kaliumbisulfit oder Sulfinsäuren anlagern zu können. Es war daher zu erwarten, daß die Additionsfähigkeit zunehmen würde, wenn in diesen Verbindungen statt des Arylrestes eine zweite stark elektronenziehende Gruppe vorhanden wäre.

Zur Synthese solcher Verbindungen überführte ich zunächst Dibenzylphosphinsäure (LXIX) [16] durch Kochen mit Thionylchlorid (CXL) in Dibenzylphosphinsäurechlorid (CXLI),



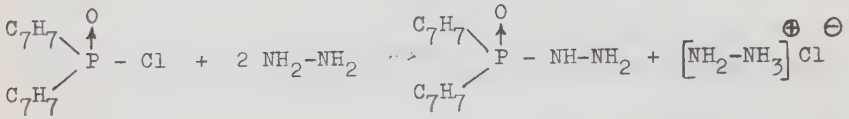
LXIX CXL CXLI

eine hygroskopische, kristalline Verbindung, die mit Luftfeuchtigkeit Chlorwasserstoff entwickelt. Durch weitere Um-

---

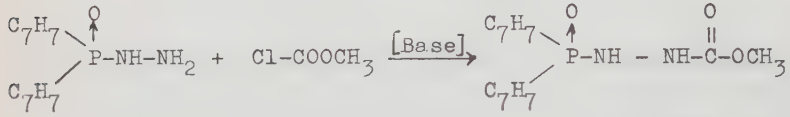
16) R.H. Williams und L.A. Hamilton, J.Amer.chem.Soc. 74, 5418 (1952)

setzung des Chlorids (CXLI) mit Hydrazinhydrat entstand in guter Ausbeute das erwartete Dibenzylphosphinsäure-hydrazid (CXLII):

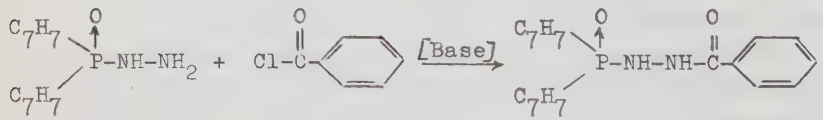


CXLI CXLII

Mit Chlorameisensäure-methylester (CXLIII) oder Benzoylchlorid ((CXLIV) in Gegenwart einer organischen Base reagierte das Dibenzylphosphinsäure-hydrazid (CXLII) zu N-Di-

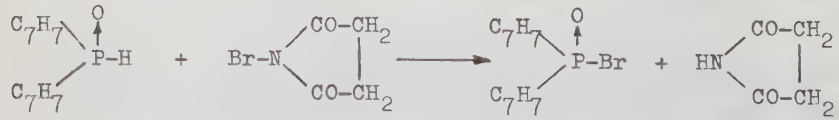


CXLII CXLIII CXLV



CXLII CXLIV CXLVI

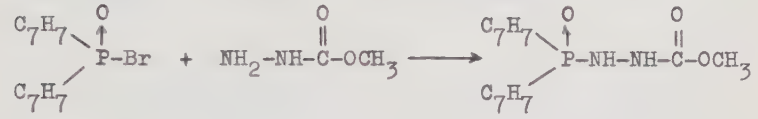
benzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-hydrazin (CXLV) bzw. N-Dibenzylphosphinyl-N'-benzoyl-hydrazin ((CXLVI). Die erste Verbindung konnte auch auf einem zweiten Wege dadurch erhalten



XVII CXLVII CXLVIII CIL

werden, daß Dibenzylphosphinoxyd (XVII) in Methylenchlorid gelöst und durch Umsetzung mit N-Bromsuccinimid (CXLVII) in

das Dibenzylphosphinsäurebromid (CXLVIII) überführt [17], und diese Lösung nach Entfernung des Succinimids (CIL) ohne Isolierung des Phosphinsäurebromids direkt mit den

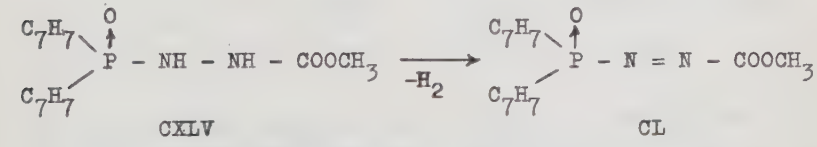


CXLVIII CXLV

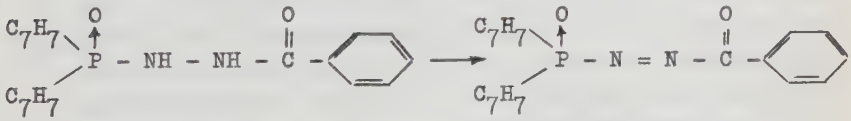
entsprechenden Carbonsäurehydraziden versetzt wurde. Die so erhaltene Verbindung war mit der beim ersten Versuch erhaltenen identisch.

Dieser zweite Syntheseweg hat den Vorteil, daß nicht das sehr hygroskopische und zugleich sehr schlecht zu handhabende Dibenzylphosphinsäurechlorid isoliert werden muß. Anderseits ist es auch möglich, die Lösung des Säurebromids mit zwei Molen Hydrazinhydrat zum Dibenzylphosphinsäurehydrazid (CXLII) umzusetzen und dieses mit Chlorameisensäureester weiter reagieren zu lassen.

Durch Oxydation der Hydrazinverbindungen (CXLV) und (CXLVI) mit N-Bromsuccinimid gelang es mir, die gewünschten Diimide (CL) und (CLI) zu erhalten.



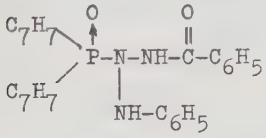
CXLV CL



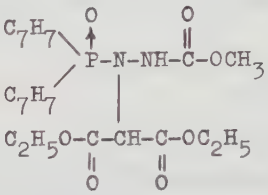
CXLVI CLI

17) Vergl. B.B.Hunt und B.C.Saunders, J.chem.Soc.London 2413 (1957).

Diese Diimide sind kirschrot gefärbte Verbindungen, die Absorptionsmaxima bei 479 mμ bzw. bei 493 mμ besitzen. Mit Anilin reagieren sie unter Entfärbung zu gut kristallisierenden Triazanen, z.B. dem α-Benzoyl-β-dibenzylphosphinyl-γ-phenyl-triazan (CLII). Bei vorsichtiger Katalyse mit Natriumäthylat gelang auch die Anlagerung von Malonsäure-diäthylester zum α-[N-Dibenzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-hydrazino]-malonsäurediäthylester (CLIII).

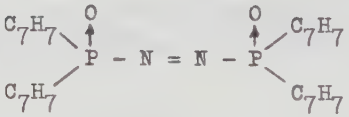


CLII



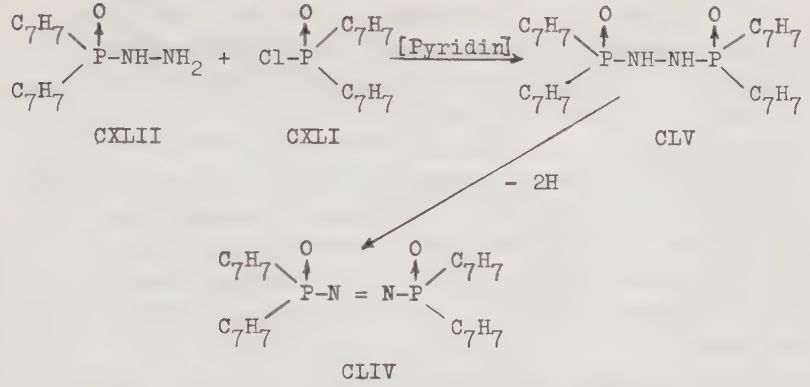
CLIII

Abschließend habe ich dann noch die Synthes des N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimids (CLIV) durchgeführt. Auch



CLIV

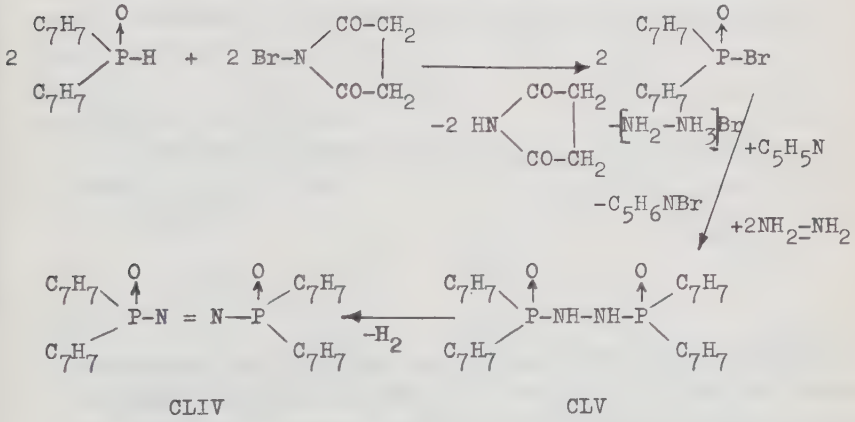
diese Verbindung konnte nach zwei Methoden dargestellt werden. Bei der ersten wurde Dibenzylphosphinsäure-hydrazid (CXLII) mit Dibenzylphosphinsäure-chlorid (CXLI) in Gegenwart von Pyridin zu N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-hydrazin (CLV) umgesetzt und diese gut kristallisierende Verbindung dann mit N-Bromsuccinimid zu der gewünschten Diimid-Verbindung (CLIV) oxydiert:



CXLII CXLI CLV

CLIV

Bei dem zweiten Verfahren wurde die gleiche Verbindung in einer Art "Eintopfreaktion" ohne Isolierung von Zwischenprodukten direkt aus dem Dibenzylphosphinoxyd hergestellt. Dazu wird eine Lösung von Dibenzylphosphinoxyd (XVII) in Methylenchlorid nacheinander mit N-Bromsuccinimid, Hydrazinhydrat und nochmals mit N-Bromsuccinimid und Pyridin



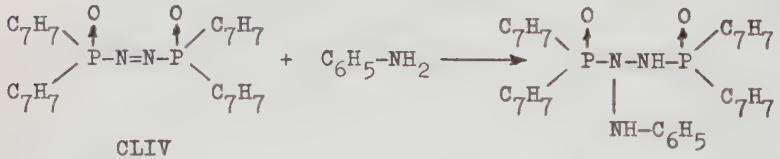
CLIV CLV

versetzt.

Aus der tiefblauen Lösung kann dann das Diimid (CLIV) mit Petroläther ausgefällt werden. Die fliederfarbenen Kristalle schmelzen bei 182° und sind relativ stabil gegen Laugen, so daß geringe Mengen, in einer Nebenreaktion gebildeter Dibenzylphosphinsäure durch Ausschütteln der Methylenchloridlösung mit 5%iger Natronlauge leicht entfernt werden kann. Auch thermisch ist das Diimid sehr stabil, man kann es, selbst längere Zeit, in Chloroform kochen. Dagegen ist es gegen Säuren sehr empfindlich. Nach kurzer Einwirkung schon geringprozentiger Mineralsäuren entstand Dibenzylphosphinsäure.

N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimid löst sich in den meisten Lösungsmitteln sehr schlecht oder garnicht. Gut löst es sich nur in Methylenchlorid und Chloroform, schlechter in Tetrachlorkohlenstoff.

In ähnlicher Weise wie bei Azodicarbonsäureestern können an die Doppelbindung des Diimids (CLIV) leicht Amine, CH-acide Verbindungen und Diene angelagert werden. So entstand durch Umsetzung des N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimids (CLIV) mit einem Überschuß von Anilin das 1,2-Bis-dibenzylphosphinyl-3-phenyl-triazan (CLVI). Im Gegensatz



CLIV

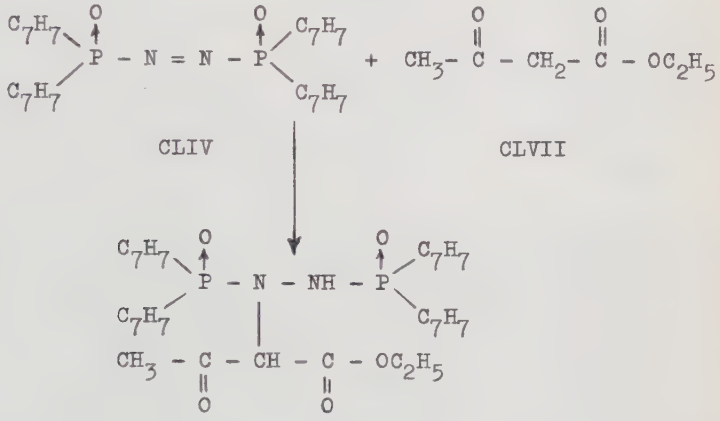
CLVI

zum Azodicarbonsäureäthylester, der bereits bei Zimmertemperatur mit Anilin reagiert [18], erfolgt hier die Reaktion viel langsamer, nur bei Temperaturen über 60° und einem großen Basenüberschuß.

---

18) O.Diels und P.Fritzsche, Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 3018 (1911).

Auch Acetessigsäureäthylester (CLVII) addierte sich an N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimid (CLIV); die Umsetzung wurde unter Zugabe von Kaliumacetat durchgeführt. Der ent-

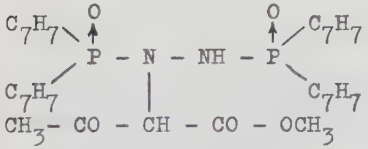


CLIV CLVII

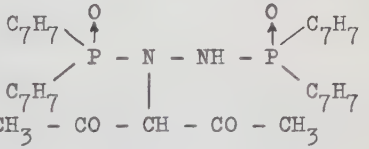
CLVIII

standene α-(N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-hydrazino)-acetes-sigsäure-äthylester (CLVIII) ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich und kann gut aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden.

In ganz analoger Weise reagierten Acetessigsäure-methyl-ester und Acetylaceton zu den Verbindungen (CLIX) und (CLX):



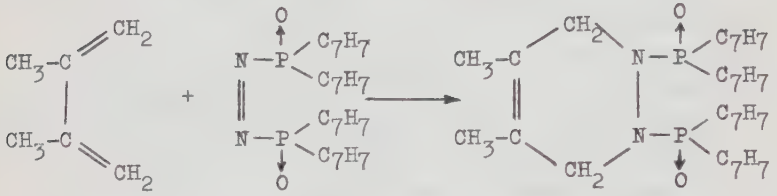
CLIX



CLX

Schließlich untersuchte ich noch, inwieweit sich mit N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimid auch Diels-Alder-Synthe-sen durchführen lassen. Ebenso wie bei der Addition von

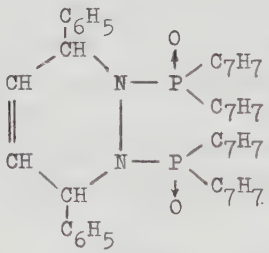
Anilin, Acetessigester und Acetylaceton waren auch hier längere Reaktionszeiten notwendig. Die Umsetzung mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (CLXI) gelang bei einer Reaktionszeit von



CLXI CLIV CLXII

48 Stunden und bei Anwesenheit von einigen Tropfen Triäthylamin. Mit Ligroin ließ sich das N.N'-Bis-(dibenzylphosphinyl)-4,5-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridazin (CLXII) aus der Methylenchloridlösung in Form feiner, weißer Kristalle ausfällen und aus Methylenchlorid/Ligroin umkristallisieren.

Noch langsamer reagierte das 1,4-Diphenylbutadien mit dem Bis-phosphinyl-diimid zum N.N'-Bis-(dibenzylphosphinyl)-3,6-diphenyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridazin (CLXIII). Hier be-



CLXIII

gann sich die blaue Methylenchloridlösung des Diimids erst nach 14 Tagen merklich zu entfärben und erst nach 3 Wochen war die Reaktion beendet und das aus kleinen,weißen Nadeln bestehende Diels-Alder-Addukt konnte mit Petroläther ausgefällt werden.

5. EXPERIMENTELLER TEIL.

Übersicht über die dargestellten Verbindungen:

Quantitative Bestimmung von Phosphor,
Schwefel und Stickstoff.....55
Dibenzylphosphinoxyd.....55
α.α'-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-dibenzyl-hydrazin.....56
α.α'-Bis-dibenzylphosphinyl-
N.N'-di-(o-hydroxybenzyl)-hydrazin.....57
α.α'-Bis-dibenzylphosphinyl-
N.N'-di-(p-methoxybenzyl)-hydrazin.....57
α.α'-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-diisobutyl-hydrazin.....58
α.α'-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-diisopentyl-hydrazin.....59
α.α'-Bis-dibenzylphosphinyl-
p.p'-dimethoxy-ω.ω'-azotoluol.....60
α.α'-Bis-dibenzylphosphinyl-2.2'-azobutan.....60
4-Nitro-benzaldoxim-N-o-tolyläther.....61
2-Nitro-benzaldoxim-N-o-tolyläther.....62
N-(α-Dibenzylphosphinyl-benzyl)-phenylhydroxylamin.....62
N-(α-Dibenzylphosphinyl-p-nitrobenzyl)-
o-methyl-phenylhydroxylamin.....63
N-(α-Dibenzylphosphinyl-o-nitrobenzyl)-
o-methyl-phenylhydroxylamin.....64
β-Dibenzylphosphinyl-crotonsäureäthylester.....65
A)Durch Umsetzung von -Amino-crotonsäureäthylester
B)Durch Umsetzung von -Chlor-crotonsäureäthylester
β-Dibenzylphosphinyl-crotonsäuremethylester.....66
2-(Dibenzylphosphinyl-methylen)-cyclohexanon.....67
α-(Dibenzylphosphinyl-methylen)-
acetessigsäureäthylester.....68
A)Durch Umsetzung des Aminomethylen-acetessigesters
B)Durch Umsetzung des Äthoxymethylen-acetessigesters
3-(Dibenzylphosphinyl-methylen)-acetylaceton.....69
Methyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd.....70
Allyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd.....71

Benzyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd.....72
Phenyläthyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd.....72
Spaltung der C-P-Bindung des
Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyds.....73
A)Alkalische Spaltung
B)Saure Spaltung
C)Aminolytische Spaltung
Morpholinsalz der Dibenzylphosphinsäure.....76
Benzylaminsalz der Dibenzylphosphinsäure.....77
Acetyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd.....77
Benzoyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd.....78
Thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd.....79
N.N-Dimethyl-dibenzylphosphinyl-formamidin·HCl.....80
N-Dibenzylphosphinyl-hydrazo-
N.N'-dicarbonsäure-dianilid.....80
N-Dibenzylphosphinyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin.....81
N-Dibenzylphosphinyl-hydrazo-N.N'-dicarbonsäureamid.....82
N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-chlorphenyl-diimid
durch Umsetzung des Diazocyanids.....82
N-Dibenzylphosphinyl-N'-2-chlorphenyl-diimid
durch Umsetzung des Diazocyanids.....83
N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitrophenyl-diimid.....84
N-Dibenzylphosphinyl-N'-3-nitrophenyl-diimid.....85
A)Durch Umsetzung des Diazoniumchlorids
B)Durch Umsetzung des Diazoniumfluoborats
N-Dibenzylphosphinyl-N'-2-nitrophenyl-diimid.....86
N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-benzoesäure-diimid.....87
N-Dibenzylphosphinyl-
N'-(2-nitro-3-methoxyphenyl)-diimid.....87
N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-chlorphenyl-diimid
durch Umsetzung des Diazoniumchlorids.....88
N-Dibenzylphosphinyl-N'-2-chlorphenyl-diimid
durch Umsetzung des Diazoniumchlorids.....89
N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-natrium=
benzolsulfonat-diimid---.....89

N.Dibenzylphosphinyl-N'-natriumnaphthyl=
sulfonat-diimid.....90
p.p'-Bis-azo-dibenzylphosphinyl-diphenyl.....91
N-Dibenzylphosphinyl-N'-phenyl-diimid.....91
N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-äthoxyphenyl-diimid.....92
N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitrophenyl-hydrazin.....93
N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-benzoesäure-hydrazin.....94
N-Dibenzylphosphinyl-N'-phenyl-hydrazin.....94
N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitrophenyl-hydrazino-
N'-natriumsulfonat.....95
N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-äthoxyphenyl-hydrazino-
N'-kaliumsulfonat.....96
N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-chlorphenyl-hydrazino-
N'-4-toluolsulfinsäure.....97
N-Dibenzylphosphinyl-N'-methylglyoxal-hydrazon.....98
N-Dibenzylphosphinyl-N'-phenylglyoxal-hydrazon.....99
N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitrophenylglyoxal-hydrazon.....100
N-Dibenzylphosphinyl-N'-α-naphthoylglyoxal-hydrazon.....101
N-Dibenzylphosphinyl-N'-benzil-hydrazon.....102
N-Dibenzylphosphinyl-N'-campher-hydrazon.....103
N-Dibenzylphosphinyl-N'-glyoxylsäureäthylester-hydrazon...104
Spaltung des N-Dibenzylphosphinyl-
N'-glyoxylsäureäthylester-hydrazons.....105
ω-Dibenzylphosphinyl-acetophenon.....106
ω-Dibenzylphosphinyl-aceton.....107
ω-Dibenzylphosphinyl-p-nitro-acetophenon.....108
Phenylacetyl-dibenzylphosphinoxyd.....109
Spaltung des Phenylacetyl-dibenzylphosphinoxyds.....110
Dibenzylphosphinsäure-chlorid.....111
Dibenzylphosphinsäure-hydrazid.....111
N-Dibenzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-hydrazin.....112
A)Durch Umsetzung des Chlorkohlensäuremethylesters
B)Durch Umsetzung des Hydrazin-
carbonsäuremethylesters
N-Dibenzylphosphinyl-N'-benzoyl-hydrazin.....114

N-Dibenzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-diimid.....114
N-Dibenzylphosphinyl-N'-benzoyl-diimid.....115
α-Benzoyl-β-dibenzylphosphinyl-γ-phenyl-triazan.....116
α-(N-Dibenzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-
hydrazino)-malonsäurediäthylester.....117
N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-hydrazin.....117
N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimid.....118
A)Durch Oxydation des Hydrazins
B)Durch direkte Darstellung aus
Dibenzylphosphinoxyd
α.β-[Bis-(dibenzylphosphinyl)]-γ-phenyl-triazan.....120
α-[Bis(dibenzylpnosphinyl)]-hydrazino-
acetessigsäureäthylester.....121
α-[Bis-(dibenzylphosphinyl)]-hydrazino-acetylaceton.....122
N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-4,5-dimethyl-
1,2,3,6-tetrahydro-pyridazin.....122
N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-3,6-diphenyl-
1,2,3,6-tetrahydro-pyridazin.....123

Quantitative Bestimmung von Phosphor, Schwefel und Stickstoff.

Die Substanz, deren Zusammensetzung zu bestimmen war, wurde in der Parr-Bombe oxydiert, das Reaktionsgemisch in Wasser aufgenommen und das Volumen auf 200 ml gebracht.

Zur Bestimmung des Phosphors wurde ein aliquoter Teil der Lösung mit Salpetersäure angesäuert und in der Hitze mit Ammoniummolybdat-Lösung versetzt, der Niederschlag nach dem Umfällen abgesaugt, zu $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$ geglüht und gewogen.

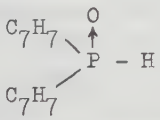
Zur Bestimmung des Schwefels wurde ein aliquoter Teil der Lösung mit Salzsäure angesäuert, in der Hitze mit Bariumchlorid-Lösung versetzt, das ausgefallene Bariumsulfat nach 12 Stunden abgesaugt, bei ca. 600° fünf Minuten lang geglüht und gewogen.

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der Methode von Kjeldahl durchgeführt. Etwa 50 mg der zu bestimmenden Substanz wurden mit Schwefelsäure und Kupfersulfat aufgeschlossen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und das hierdurch in Freiheit gesetzte Ammoniak in titrierte Säure abdestilliert und quantitativ bestimmt.

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem Schmelzpunktsapparat nach Lindström bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Spektren der Diimide wurden mit dem Spektrographen DK 2 der Firma Beckman gemessen.

Dibenzylphosphinoxyd [19]



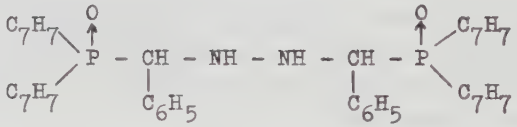
Zu einer Grignardlösung aus 108 g (4,5 g-Atome) Magnesiumspänen und 570 g (4,5 Mol) Benzylchlorid in 1,1 l absolutem

19) Abgeänderte Vorschrift nach R.C.Miller und Mitarbeitern, J.Amer.chem.Soc. 78,5299 (1956).

Äther und 300 ml absolutem Benzol, wurden 198 g (1Mol) Di= butylphosphit in 400 ml absolutem Benzol gegeben. Nachdem die Lösung 30 Minuten erhitzt worden war, wurde mit einem Gemisch aus 450 g konzentrierter Schwefelsäure in 1,3 l Eiswasser vorsichtig hydrolysiert.

In einem Scheidetrichter wurden die beiden Phasen ge= trennt und die wässrige Phase mehrmals mit Benzol extra= hiert. Die vereinigten Benzolphasen wurden mit Natriumsul= fat getrocknet und 2/3 des Benzols im Vakuum abdestilliert. Das beim Abkühlen auskristallisierende Dibenzylphosphinoxyd schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol bei 111°. Die Ausbeute betrug 195 g (85 % d.Th. bezogen auf das Dibutylphosphit).

αα'-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-dibenzyl-hydrazin



4,16 g (20 mMol) Benzalazin wurden in 100 ml Dioxan ge= löst und mit 9,2 g (40 mMol) Dibenzylphosphinoxyd versetzt. Zu dieser Lösung wurden fünf Tropfen einer Natriumäthylat-Lösung zugefügt und das Reaktionsgemisch zum Rückfluß des Lösungsmittels 6 Stunden erhitzt. Danach wurde das Lösungs= mittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mehrfach aus Benzol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 10 g (75 % d.Th.).

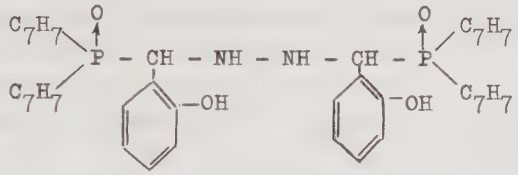
Der Schmelzpunkt der so dargestellten Verbindung stimm= te mit dem, des von K.F.Stork [5] dargestellten αα'-Bis-diben= zylphosphinyl-N.N'-dibenzyl-hydrazins überein (Fp=172°). Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

$C_{42}H_{42}N_2O_2P_2$ M = 668,75

---

5) K.F. Stork, Dissertation Marburg/Lahn 1961

α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-di-o-hydroxybenzyl-hydrazin



Unter Ausschluß von Feuchtigkeit wurde eine Lösung von 0,5 g (10 mMol) 100 %igem Hydrazinhydrat, 4,6 g (20 mMol) Dibenzylphosphinoxyd und 2,44 g (20 mMol) Salicylaldehyd in 15 ml Dioxan 20 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit wenig Benzol aufgenommen und mit Äther 4,2 g (60 % d.Th.) α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-di-o-hydroxybenzyl-hydrazin ausgefällt. Aus Toluol umkristallisiert hatte die Verbindung einen Schmelzpunkt von 88°.

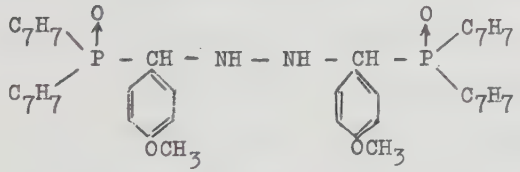
78,2 mg Substanz : 394,1 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{42}H_{42}N_2O_4P_2$ M = 700,76

$P_{ber.}$ = 8,82 % $P_{gef.}$ = 8,68 %

Das α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-di-o-hydroxybenzyl-hydrazin war in heißem Benzol, Toluol, Dioxan etc. gut löslich und kristallisierte beim Abkühlen in weißen Kristallen wieder aus. In Äther und Wasser war die Verbindung nicht löslich.

α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-di-p-methoxybenzyl-hydrazin



0,5 g (10 mMol) 100 %iges Hydrazinhydrat wurden mit einer Lösung von 4,6 g (20 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 15 ml

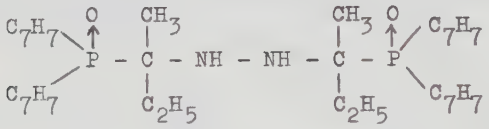
Dioxan vermischt und dazu 2,76 g (20 mMol) Anisaldehyd gegeben. Diese Mischung wurde 14 Stunden zum Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit Äther verrieben und 5,2 g (71 % d.Th.) α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-di-p-methoxybenzyl-hydrazin abgesaugt. Die Verbindung wurde aus Toluol umkristallisiert. Fp = 94°.

68,0 mg Substanz : 325,1 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{44}H_{46}N_2O_4P_2$ M = 728,81

$P_{ber.}$ = 8,50 % $P_{gef.}$ = 8,24 %

α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-diisobutyl-hydrazin



Eine Lösung von 1,5 g (30 mMol) 100 %iges Hydrazinhydrat und 13,8 g (60 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 30 ml (0,34 Mol) Methyl-äthyl-keton wurde acht Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Danach wurde die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt und abkühlen gelassen. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug 11,5 g (64 % d.Th.). Aus 250 ml einer Benzol/Ligroin-Mischung (1:1) wurde das α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-diisobutyl-hydrazin mehrfach umkristallisiert und hatte dann einen Schmelzpunkt von 147°.

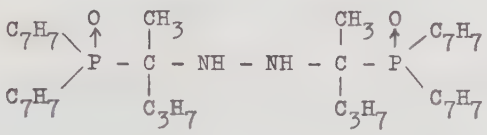
76,2 mg Substanz : 460,3 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{36}H_{46}N_2O_2P_2$ M = 600,70

$P_{ber.}$ = 10,32 % $P_{gef.}$ = 10,38 %

$\alpha.\alpha'$-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-diisobutyl-hydrazin ist in Benzol, Äthanol, Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff etc. leicht löslich, in Ligroin und Toluol dagegen nur sehr schwer. In Wasser und Äther ist die Substanz unlöslich.

$\alpha.\alpha'$-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-diisopentyl-hydrazin



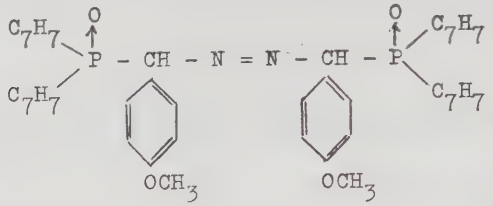
1,5 g (30 mMol) 100 %iges Hydrazinhydrat wurden in 30 ml (0,32 Mol) Methyl-n-propyl-keton gelöst. Zu dieser Lösung wurden 13,8 g (60 mMol) Dibenzylphosphinoxyd gegeben und darin bei 40° gelöst. Danach wurde eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur stehengelassen und anschließend 18 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und etwa eine Stunde im Kühlschrank aufbewahrt, wobei sich langsam Kristalle abzuscheiden begannen. 12,6 g (67 % d. Th.) $\alpha.\alpha'$-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-diisopentyl-hydrazin wurden abgesaugt, mit wenig eiskaltem Äther gewaschen und aus verdünntem Äthanol umkristallisiert. Die gereinigte Verbindung schmolz bei 182°.

86,4 mg Substanz : 487,7 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{38}H_{50}N_2O_2P_2$ M = 628,75

$P_{ber.}$ = 9,84 % $P_{gef.}$ = 9,72 %

α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-p.p'-dimethoxy-ω,ω'-azotoluol



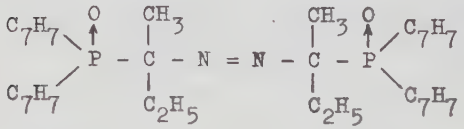
3,64 g (5 mMol) α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-di-p-methoxybenzyl-hydrazin wurden mit 1,78 g (10 mMol) N-Brom=succinimid und 0,75 g (10 mMol) Pyridin unter Feuchtigkeits=ausschluß in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff zwei Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 40 ml Wasser zu=gegeben und bei Zimmertemperatur noch eine Stunde weitergerührt. Anschließend wurde das Succinimid abfiltriert, die organische Schicht abgetrennt, mit verdünnter Salzsäure und 10 %iger Natriumbicarbonatlösung und Wasser gesäubert und schließlich der Tetrachlorkohlenstoff im Vakuumabdestilliert. Die Aus=beute an α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-p.p'-dimethoxy-ω,ω'-azo=toluol betrug 2,5 g (79 % d.Th.), der Schmelzpunkt lag bei 81°.

86,9 mg Substanz : 418,9 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{44}H_{44}N_2O_2P_2$ M = 726,79

$P_{ber.}$ = 8,51 % $P_{gef.}$ = 8,29 %

α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-2.2'-azobutan



2 g (3,4 mMol) α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-N.N'-diiso=butyl-hydrazin wurden mit 1,1 g (6,8 mMol) N-Bromsuccinimid und 0,50 g (7,2 mMol) Pyridin unter Feuchtigkeitsausschluß in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff eine Stunde lang auf dem Was=

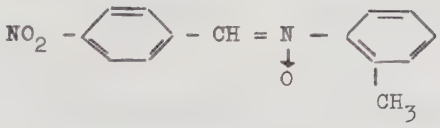
serbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 30 ml Wasser zugefügt und bei Zimmertemperatur noch eine Stunde weitergerührt. Anschließend wurde das Succinimid und das Wasser abgetrennt, die organische Schicht mit verdünnter Salzsäure und dann mit 10 %iger Natriumbicarbonatlösung gesäubert. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand zweimal mit Benzol/Ligroin (2:1) umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des α,α'-Bis-dibenzylphosphinyl-2.2'-azobutans lag bei 89°, die Ausbeute betrug 0,9 g (45 % d.Th.).

57,7 mg Substanz : 338,3 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{36}H_{44}N_2O_2P_2$ M = 598,69

$P_{ber.}$ = 10,35 % $P_{gef.}$ = 10,10 %

4-Nitro-benzaldoxim-N-o-tolyläther



In 300 ml Äthanol wurden 12,3 g (0,1 Mol) frisch bereitetes o-Tolylhydroxylamin und 15,1 g (0,1 Mol) p-Nitro-benzaldehyd gelöst und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad zum Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt. Anschließend wurde auf 1/3 eingeengt und Abkühlen gelassen. Der sich dabei abscheidende 4-Nitro-benzaldoxim-N-o-tolyläther hatte, nachdem er zweimal aus Äthanol umkristallisiert worden war, einen Schmelzpunkt von 166°. Die Ausbeute lag bei 24,4 g (99 % d.Th.).

4,371 mg Substanz : 10,49 mg CO_2

4,371 mg Substanz : 1,90 mg H_2O

6,179 mg Substanz : 0,593 cm^3 N_2 (t=26°;p=761 mmHg)

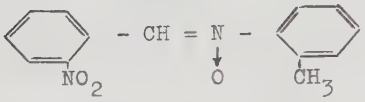
$C_{14}H_{12}N_2O_3$ M = 256,26

$C_{ber.}$ = 65,62 % $C_{gef.}$ = 65,49 %

$H_{ber.}$ = 4,72 % $H_{gef.}$ = 4,86 %

$N_{ber.}$ = 10,95 % $N_{gef.}$ = 10,97 %

2-Nitro-benzaldoxim-N-o-tolyläther



12,3 g (0,1 Mol) frisch bereitetes o-Tolylhydroxylamin und 15,1 g (0,1 Mol) o-Nitrobenzaldehyd wurden wie oben umgesetzt und ergaben praktisch quantitativ 2-Nitro-benzaldoxim-N-o-tolyläther mit einem Schmelzpunkt von 116°.

4,118 mg Substanz : 9,91 mg CO_2

4,118 mg Substanz : 1,73 mg H_2O

5,137 mg Substanz : 0,492 cm^3 N_2 (t=26°;p=761 mm)

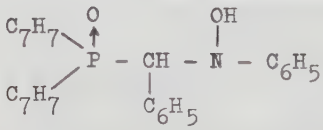
$C_{14}H_{12}N_2O_3$ M = 256,26

$C_{ber.}$ = 65,62 % $C_{gef.}$ = 65,67 %

$H_{ber.}$ = 4,72 % $H_{gef.}$ = 4,70 %

$N_{ber.}$ = 10,95 % $N_{gef.}$ = 10,95 %

N-(α-Dibenzylphosphinyl-benzyl)-phenylhydroxylamin



0,72 g (0,03 g-Atome) Magnesiumspäne wurden mit 20 ml absolutem Äther übergossen und mit 4,68 g (30 mMol) Äthyljodid in 10 ml Äther tropfenweise versetzt.

Nachdem die Reaktion beendet war, wurden zu dieser Grignardlösung 6,9 g (30 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 60 ml

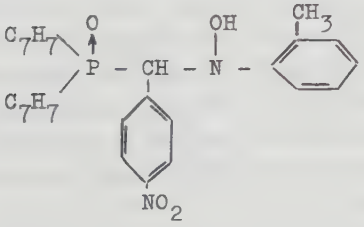
Benzol tropfenweise unter Eiswasser-Kühlung zugegeben. Nachdem die gesamte Menge zugetropft war, wurde die Lösung eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in einen Tropftrichter überführt und in einen Dreihalskolben, der 5,94 g (30 mMol) Benzaldoxim-N-phenyläther in 50 ml Benzol enthielt, eintropfen gelassen. Anschließend wurde eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung wurde sie in einen Schütteltrichter überführt und mit 40 ml 10 %iger Schwefelsäure hydrolisiert. Die benzolische Lösung wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum das Benzol abgezogen. Der Rückstand wurde mit Äther aufgeschlämmt und 12,2 g (95 % d.Th.) N-(α-Dibenzylphosphinyl-benzyl)-phenylhydroxylamin abgesaugt. Aus wenig Äthanol wurde mehrfach umkristallisiert. Fp = 173°.

98,6 mg Substanz : 393 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{27}H_{26}NO_2P$ M = 427,46

$P_{ber.}$ = 7,24 % $P_{gef.}$ = 6,89 %

N-(α-Dibenzylphosphinyl-p-nitrobenzyl)-o-methyl-phenylhydroxylamin



Eine wie bei der Darstellung des N-(α-Dibenzylphosphinyl-benzyl)-phenylhydroxylamins hergestellte Grignardlösung aus 6,9 g (30 mMol) Dibenzylphosphinoxyd wurde zu einer Lösung von 7,7 g (30 mMol) 4-Nitrobenzaldoxim-N-o-tolyläther in 120 ml Benzol langsam zugetropft. Anschließend wurde eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in einem Schütteltrichter mit 40 ml einer 10 %igen

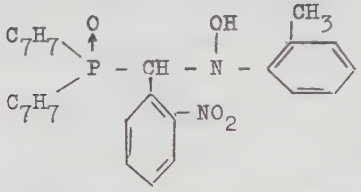
Schwefelsäure hydrolisiert. Die benzolische Lösung wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther versetzt und 10,9 g N-(α-Dibenzylphosphinyl-p-nitrobenzyl)-o-methylphenylhydroxylamin (75 % d.Th.) isoliert. Fp = 188°.

125,7 mg Substanz : 422,1 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{28}H_{27}N_2O_4P$ M = 486,48

$P_{ber.}$ = 6,38 % $P_{gef.}$ = 5,79 %

N-(α-Dibenzylphosphinyl-o-nitrobenzyl)-o-methyl-phenylhydroxylamin



Zu einer wie vorher beschriebenen Dibenzylphosphinoxyd-magnesium-chlorid-Lösung aus 6,9 g (30 mMol) Dibenzylphosphinoxyd wurden 7,7 g (30 mMol) 2-Nitro-benzaldoxim-N-o-tolyläther gegeben. Nach dem Hydrolisieren mit Schwefelsäure konnten 12,8 g N-(α-Dibenzylphosphinyl-o-nitrobenzyl)-o-methyl-phenylhydroxylamin (89 % d.Th.) isoliert werden. Die Substanz wurde aus Äthanol umkristallisiert und hatte dann einen Schmelzpunkt von 180°.

99,6 mg Substanz : 370 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

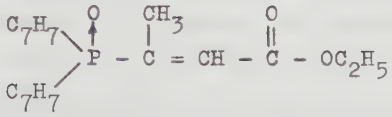
$C_{28}H_{27}N_2O_4P$ M = 486,48

$P_{ber.}$ = 6,38 % $P_{gef.}$ = 6,41 %

Die oben beschriebenen Hydroxylamine hatten nach der Reinigung alle die Form kurzer, feiner Nadeln. Während die Nitroverbindungen sehr schwer umzukristallisieren waren, konnte die unsubstituierte Verbindung leicht gereinigt wer-

den. Alle drei Substanzen sind in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, doch nimmt ihre Löslichkeit vom unsubstituierten Phosphinyl-benzyl-phenylhydroxylamin über das o-Nitro-Produkt zum p-Nitroprodukt hin ab. In Wasser, Laugen und Säuren waren alle drei Substanzen nicht löslich.

β-Dibenzylphosphinyl-crotonsäure-äthylester



A) Durch Umsetzung mit β-Amino-crotonsäure-äthylester:

6,9 g (30 mMol) Dibenzylphosphinoxyd wurden in 50 ml wasserfreiem Toluol in der Wärme gelöst. Nachdem die Lösung auf etwa 40° abgekühlt war, wurden 1,44 g (30 mMol) einer 50 %igen Natriumhydridsuspension in Öl und 3,90 g (30 mMol) β-Amino-crotonsäure-äthylester zugefügt. Nach etwa 10 Minuten wurde das Reaktionsgemisch auf dem Ölbad zum Rückfluß erhitzt (Badtemperatur 150°), wobei Ammoniak entwich. Nach drei Stunden war die Reaktion beendet. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 5,55 g 20 %iger wässriger Salzsäure versetzt. Das ausgefallene Natriumchlorid und das Wasser wurden schnell abgetrennt und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Mit dem halben Volumen Ligroin versetzt, begannen weiße Kristalle auszufallen. Nach 24 Stunden waren 6,2 g (60,5 % d.Th.) β-Dibenzylphosphinyl-crotonsäure-äthylester ausgefallen. Da das Produkt sehr hygroskopisch war, wurde nicht bis zur völligen Trockenheit abgesaugt, sondern die letzten Lösungsmittelreste im Exsikator über Schwefelsäure und Wachs entfernt. Genauso wurde nach dem Umkristallisieren aus Ligroin/Toluol (2:1) verfahren. Der Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkristallisieren lag bei 118°.

86,2 mg Substanz : 415,8 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{20}H_{23}O_3P$ M = 342,38

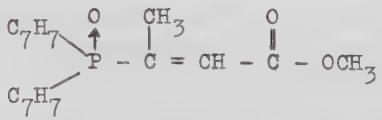
$P_{ber.}$ = 9,02 % $P_{gef.}$ = 8,32 %

Die Substanz war in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich; schlecht löste sie sich in Ligroin, unlöslich war sie in Petroläther. Bei Einwirkung von Luftfeuchtigkeit zerflossen die Kristalle fast momentan zu einem harzähnlichen Öl. Wegen dieses stark hygroskopischen Verhaltens ließ sich die Verbindung schlecht reinigen, weshalb auch die Analysen sehr schlechte Werte ergaben. Die Verbindung entfärbt leicht Brom und Kaliumpermanganatlösung.

B) Durch Umsetzung mit β-Chlor-crotonsäure-äthylester:

Zu einer etwa 40° warmen Lösung von 6,9 g (30 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 50 ml wasserfreiem Toluol wurden 1,44 g (30 mMol) einer 50 %igen Natriumhydridsuspension in Öl und 4,40 g (30 mMol) β-Chlor-crotonsäure-äthylester zugefügt, wobei sich das Reaktionsgemisch orangerot färbte und stark erwärmte, wobei zugleich Natriumchlorid abgeschieden wurde. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde zur Vervollständigung der Umsetzung 45 Minuten auf dem Ölbad (Badtemperatur 130°) zum Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt. Anschließend wurde das ausgefallene Natriumchlorid entfernt und 7,3 g (71 % d.Th. β-Dibenzylphosphinyl-crotonsäure-äthylester mit Ligroin ausgefällt. Da das erhaltene Produkt genauso wie bei der ersten Methode sehr hygroskopisch war, wurde zur Isolierung und Reinigung wie oben verfahren. Der Schmelzpunkt der gereinigten Verbindungen stimmte überein. Der Mischschmelzpunkt beider Produkte zeigte keine Depression.

β-Dibenzylphosphinyl-crotonsäure-methylester



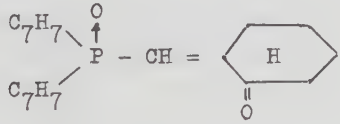
Wie bei der Darstellung des Äthylesters, wurde zu einer Lösung von 2,3 g (10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 25 ml was-

serfreiem Toluol, die auf 40° abgekühlt worden war, 0,48 g (10 mMol) einer 50 %igen Natriumhydridsuspension in Öl und 1,16 g (10 mMol) β-Amino-crotonsäure-methylester zugefügt. Beim anschließenden Erhitzen des Gemisches entwich zwei Stunden lang Ammoniak. Nach insgesamt drei Stunden wurde die Lösung abgekühlt, mit 1,85 g einer 20 %igen Salzsäure versetzt und das ausgefallene Natriumchlorid sowie das Wasser sofort abgetrennt. Nachdem die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet worden war, wurde mit Ligroin 2,8 g (85 % d.Th.) β-Dibenzylphosphinyl-crotonsäure-methylester ausgefällt. Aus Toluol/Ligroin (1:2) wurde umkristallisiert. Fp = 98°.

86,8 mg Substanz :	472,8 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$
$C_{19}H_{21}O_3P$	M = 328,36
$P_{ber.}$ = 9,44 %	$P_{gef.}$ = 9,39 %

Der Methylester verhielt sich genauso wie der Äthylester, war jedoch nicht ganz so hygroskopisch.

2-(Dibenzylphosphinyl-methylen)-cyclohexanon



4,6 g (20 mMol) Dibenzylphosphinoxyd wurden in 50 ml wasserfreiem Toluol gelöst, mit 0,96 g (20 mMol) einer 50 %igen Natriumhydridsuspension in Öl und 2,52 g (20 mMol) Amino-methylen-cyclohexanon versetzt. Beim Erhitzen auf dem Ölbad setzte sofort Ammoniakentwicklung ein, die erst nach sechs Stunden beendet war. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 3,7 g 20 %iger wässriger Salzsäure neutralisiert, das ausgefallene Natriumchlorid und das Wasser abgetrennt, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das Toluol bei 40° Wassertemperatur im Vakuum abgezogen. Aus Chloroform/Petroläther (1:3) wurde umkristallisiert. Die Ausbeute be-

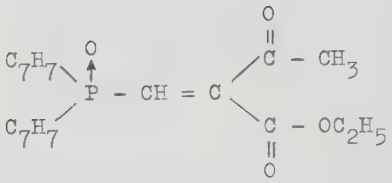
trug 4 g (69 % d.Th.). Der Schmelzpunkt des 2-(Dibenzyl=phosphinyl-methylen)-cyclohexanons lag bei 97°.

72,4 mg Substanz : 364,6 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{21}H_{23}O_2P$ M = 338,38

$P_{ber.}$ = 9,14 $P_{gef.}$ = 8,68 %

β-(Dibenzylphosphinyl-methylen)-acetessigsäure-äthylester



A) Durch Umsetzung des Amino-methylen-acetessigesters:

Zu einer 40° warmen Lösung von 2,6 g (11,3 mMol) Di=benzylphosphinoxyd in 20 ml wasserfreiem Toluol wurden 0,54 g (11,3 mMol) einer 50 %igen Natriumhydridsuspension in Öl sowie 1,46 g (11,3 mMol) Aminomethylen-acetessigsäure-äthyl=ester zugefügt und nach etwa 10 Minuten die Lösung zum Rückfluß des Lösungsmittels auf dem Ölbad vier Stunden er=hitzt. Nach kurzer Zeit trat Ammoniakgeruch auf. Als kein Ammoniak mehr entwich, wurde die Lösung mit 1,92 g 20 %iger Salzsäure genau neutralisiert, das ausgefallene Natrium=chlorid und das Wasser sofort abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum bei 60° abdestil=liert. Der ölige Rückstand wurde in 30 ml Dioxan aufgenom=men und in 30 ml Ligroin einfließen gelassen, wobei 2,9 g (65,5 % d.Th.) β-(Dibenzylphosphinyl-methylen)-acetessig=säure-äthylester auskristallisierten. Nach drei Stunden wur=de abfiltriert und aus Chloroform/Ligroin (2:1) umkristal=lisiert. Fp = 150°.

70,8 mg Substanz : 351,1 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{21}H_{23}O_4P$ M = 370,37

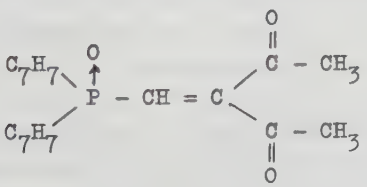
$P_{ber.}$ = 8,37 % $P_{gef.}$ = 8,54 %

B) Durch Umsetzung des Äthoxy-methylen-acetessigesters:

2,30 g (10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd wurden in 10 ml absolutem Dioxan gelöst. Zu dieser Lösung wurden schnell hintereinander 1,86 g (10 mMol) Äthoxy-methylen-acetessigsäure-äthylester und 0,48 g (10 mMol) einer 50 %igen Natriumhydridsuspension in Öl gegeben. Danach wurde das Gemisch zwei Stunden auf dem Ölbad zum Sieden erhitzt, wobei eine Braunfärbung der Lösung eintrat. Anschließend wurde das Dioxan im Vakuum abgedampft, der ölige Rückstand mit Benzol aufgenommen und die Lösung mit 1,85 g 20 %iger wäßriger Salzsäure neutralisiert. Das ausgefallene Natriumchlorid und das Wasser wurden entfernt, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, das Benzol abdestilliert, der Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und mit wenig Ligroin angefällt. Die leicht gelblichen Kristalle wurden aus Tetrachlorkohlenstoff/Ligroin mehrfach umgefällt und besaßen dann einen Schmelzpunkt von 152°. Die Ausbeute betrug 1,8 g (46 % d.Th.). Mit dem oben erhaltenen 3-(Dibenzylphosphinyl-methylen-)acetessigsäure-äthylester zeigte die so erhaltene Substanz keine Schmelzpunktsdepression.

Beide Substanzen waren ebenso wie die oben beschriebenen ungesättigten Phosphinoxyde in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, entfärbten Kaliumpermanganatlösung und ließen sich durch kalte Natronlauge nicht spalten.

3-(Dibenzylphosphinyl-methylen)-acetylaceton



In einem 100 ml Rundkolben wurden 6,9 g (30 mMol) Di=

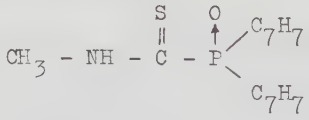
benzylphosphinoxyd in 50 ml wasserfreiem Toluol in der Wärme gelöst. Nachdem die Lösung auf etwa 40° abgekühlt war, wurden 1,44 g (30 mMol) einer 50 %igen Natriumhydridsuspension in Öl und 4,68 g (30 mMol) Äthoxy-methylen-acetylaceton zugefügt und die Lösung zum Rückfluß des Lösungsmittels auf dem Ölbad (Badtemperatur 130°) erhitzt. Anschließend wurde auf 50° abkühlen gelassen und mit 5,55 g 20 %iger wäßriger Salzsäure versetzt, das ausgefallene Natriumchlorid und das Wasser abgetrennt und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde sie mit dem halben Volumen Ligroin versetzt und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Nach 12 Stunden wurden die feinen, leicht gelblichen Kristalle abgesaugt und aus Toluol/Ligroin (2:1) umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 6,9 g (67,7 % d.Th.). Der Schmelzpunkt des 3-(Dibenzylphosphinyl-methylen)-acetylacetons lag bei 188°.

80,9 mg Substanz : 398,5 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{20}H_{21}O_3P$ M = 340,37

$P_{ber.}$ = 9,09 % $P_{gef.}$ = 8,48 %

Methyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd

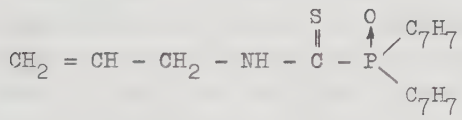


23,0 g (0,1 Mol) Dibenzylphosphinoxyd wurden in 100 ml über Natrium getrocknetem Dioxan gelöst. Zu dieser Lösung wurden 7,3 g (0,1 Mol) Methyl-senföl und einige Tropfen einer Natriumäthylat-Lösung gegeben. Diese Mischung wurde dann vier Stunden auf dem siedenden Wasserbad und anschließend auf dem Ölbad (Badtemperatur 120°) erhitzt. Am nächsten Tag wurde die Lösung auf 25 ml eingeengt und mit 50 ml Äther versetzt. Im Eisschrank kristallisierten nach kurzer Zeit 25,2 g (83,2 % d.Th.) Methyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd in Form kleiner, weißer Kristalle aus, die

abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Ligroin umkristallisiert einem Schmelzpunkt von 126° hatten.

70,8 mg Substanz	:	423,5 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$
70,8 mg Substanz	:	54,2 mg $BaSO_4$
$C_{16}H_{18}NOPS$		M = 303,35
$P_{ber.}$ = 10,21 %		$P_{gef.}$ = 10,30 %
$S_{ber.}$ = 10,58 %		$S_{gef.}$ = 10,53 %

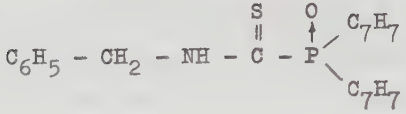
Allyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd



Zu einer Lösung von 23,0 g(0,1 Mol) Dibenzylphosphinoxyd in 60 ml wasserfreiem Dioxan wurden 9,91 g (0,1 Mol) Allyl-senföl und einige Tropfen einer alkoholischen Natriumäthylat-Lösung gegeben. Drei Stunden wurde die Lösung auf 80° erhitzt und anschließend auf dem Ölbad zum Rückfluß des Lösungsmittels. Danach wurde im Vakuum bis auf die Hälfte eingeengt und mit 50 ml Äther versetzt, wobei spontan Kristallisation einsetzte. Es wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und zwei Stunden bei 60° im Vakuum getrocknet. Der Schmelzpunkt des Allyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyds lag danach bei 90° und änderte sich auch nach Umkristallisation aus Ligroin nicht. Die Ausbeute betrug 29,8 g (91,1 % d.Th.).

86,8 mg Substanz	:	474,1 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$
88,9 mg Substanz	:	60,5 mg $BaSO_4$
$C_{18}H_{20}NOPS$		M = 329,38
$P_{ber.}$ = 9,41 %		$P_{gef.}$ = 9,41 %
$S_{ber.}$ = 9,75 %		$S_{gef.}$ = 9,35 %

Benzyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd



In 40 ml wasserfreiem Dioxan wurden 11,5 g (50 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in der Wärme gelöst. Dazu wurden 7,45 g (50 mMol) Benzyl-senföl und einige Tropfen einer alkoholischen Natriumäthylatlösung gegeben. Das Gemisch wurde drei Stunden bei 80° gehalten und dann anschließend zur Beendigung der Reaktion noch 30 Minuten auf dem Ölbad zum Sieden erhitzt. Bei Zimmertemperatur wurde über Nacht stehengelassen. Nach kurzem Anreiben mit einem Glasstab kristallisierten 15,6 g (82,4 % d.Th.) Benzyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd spontan aus. Es wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Ligroin umkristallisiert. Die gereinigte Verbindung schmolz bei 147°.

114,4 mg Substanz : 538,0 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

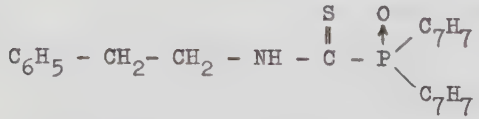
114,4 mg Substanz : 69,1 mg $BaSO_4$

$C_{22}H_{22}NOPS$ M = 379,44

$P_{ber.}$ = 8,17 % $P_{gef.}$ = 8,10 %

$S_{ber.}$ = 8,47 % $S_{gef.}$ = 8,30 %

Phenyläthyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd



11,5 g (50 mMol) Dibenzylphosphinoxyd wurden in der Wärme in 40 ml wasserfreiem Dioxan gelöst und mit 8,15 g (50 mMol) Phenyläthyl-senföl und einigen Tropfen einer alkoholischen Natriumäthylat-Lösung versetzt. Diese Lösung

wurde zuerst drei Stunden bei 80° und dann 30 Minuten bei 100° gehalten. Nachdem dann anschließend die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum abgezogen worden war und die Lösung mit 50 ml Äther versetzt war, begannen feine Nadeln auszukristallisieren. Es wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Nachdem aus Ligroin/Benzol (1:1) umkristallisiert worden war, lag der Schmelzpunkt des Phenyläthyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyds bei 121°, die Ausbeute betrug 16 g (81,4 % d.Th.).

100,9 mg Substanz : 483,4 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

100,9 mg Substanz : 59,1 mg $BaSO_4$

$C_{23}H_{24}NOPS$ M = 393,46

$P_{ber.}$ = 7,87 % $P_{gef.}$ = 8,25 %

$S_{ber.}$ = 8,16 % $S_{gef.}$ = 8,03 %

Spaltung der C-P-Bindung des Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyds

A) Alkalische Spaltung :

0,5 g (1,4 mMol) Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd [20] wurden in 10 ml Äthanol und 5 ml Natronlauge verschiedener Konzentration (siehe Tabelle 3) zwei Stunden gekocht. Danach wurde der Alkohol im Vakuum abgezogen und die

NaOH-Konz. der Lsg.	Fp des Gemisches	Unveränderte Ausgangsverb. in g	Isolierte DBPSäure in %
1 %	165°	0,5	0
3 %	166°	0,5	0
7 %	160°	0,5	Spuren
15 %	150°	0,4	3
20 %	148°	0,4	10

Tabelle 3

20) Dargestellt nach K.F.Stork, Dissertation Marburg/Lahn 1961

eventuell gebildete Phosphinsäure mit Salzsäure ausgefällt. Die Tabelle 3 zeigt die Abhängigkeit der Spaltung von der Laugenkonzentration. Die Trennung des Ausgangsproduktes von der gebildeten Phosphinsäure erfolgte durch 2 %ige Natrium=bicarbonat-Lösung, in der sich die Dibenzylphosphinsäure leicht, das Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd nicht löst.

B) Saure Spaltung :

In 10 ml Äthanol und 5 ml Salzsäure verschiedener Konzentration wurden 0,5 g (1,4 mMol) Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd gelöst und die Lösung zwei Stunden, wie bei der alkalischen Spaltung, auf dem Wasserbad gekocht. Hier wurde bereits bei einer Säurekonzentration von 3 % etwa 20 % der Ausgangsverbindung gespalten. Bei einer Säurekonzentration von 10 % war praktisch kein Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd mehr nachzuweisen.

C) Aminolytische Spaltung :

Umsetzung des Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyds mit Anilin

2 g (5,4 mMol) Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd wurden mit 20 ml Anilin erhitzt. Anschließend wurde das Anilin im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in zwei Teile geteilt. Der erste Teil wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei das Produkt nicht in Lösung ging. Der zweite Teil wurde mit Äthanol aufgenommen. Mit Wasser wurde daraus eine weiße Verbindung gefällt, die einen Schmelzpunkt von 167° besaß. Der Mischschmelzpunkt der Substanz mit Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd lag gleichfalls bei 167°, wodurch bewiesen ist, daß keine Spaltung eingetreten ist.

Umsetzung des Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyds mit Pyrrol

Auf die gleiche Weise wie beim Anilin wurde die Spaltung des tertiären Phosphinoxyds mit Pyrrol durch 16 stün=

diges Erhitzen auf dem Ölbad versucht. Nach dem Abdestillieren des Pyrrols im Vakuum und nachdem aus verdünntem Äthanol umkristallisiert worden war, konnte gleichfalls nur das unveränderte Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd isoliert werden.

Spaltung des Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyds mit Piperidin

2 g (5,4 mMol) Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd wurden mit 20 ml Piperidin 16 Stunden auf dem Ölbad zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das überschüssige Piperidin im Vakuum abdestilliert und der ölige Rückstand mit Äther extrahiert. Was sich nicht im Äther gelöst hatte, wurde mit Äthanol aufgenommen. Nach dem Versetzen der alkoholischen Lösung mit Äther fielen weiße Kristalle aus, die als dibenzylphosphinsaures Salz identifiziert wurde, da sie mit 10 %iger Schwefelsäure die Dibenzylphosphinsäure (Fp=192°) und mit 10 %iger Natronlauge Piperidin ergibt.

Die ätherische Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit und aus Alkohol umkristallisiert. Die Verbindung hatte einen Schmelzpunkt von 96° und war mit dem Addukt aus Phenylsenföl und Piperidin in Eigenschaften, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch.

Spaltung des Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyds mit Morpholin

Eine Lösung von 5 g (13,4 mMol) Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd in 50 ml Morpholin wurde 16 Stunden auf dem Ölbad zum Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt. Die Aufarbeitung der Spaltprodukte erfolgte wie oben bei der Spaltung mit Piperidin. Die Spaltprodukte waren das Morpholinsalz der Dibenzylphosphinsäure mit einem Schmelzpunkt von 148° - identisch mit dem unten dargestellten Salz - und das Morpholin-N-thiocarbanilid mit einem Schmelzpunkt von 130° - identisch mit dem von R.A.Henry und W.M.Dehn [21] dargestellten Produkt.

---

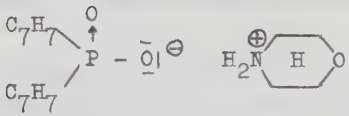
21) R.A.Henry und W.M.Dehn, J.Amer.chem.Soc. 72, 2804 (1950)

Spaltung des Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyds mit Benzylamin

2 g (5,4 mMol) Phenyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd wurden mit 20 ml Benzylamin auf dem Ölbad 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen waren aus der Lösung lange Nadeln auskristallisiert, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Äther (3:1), hatten sie einen Schmelzpunkt von 197°. Diese Verbindung entsprach in ihren Löslichkeitseigenschaften, ihrem Schmelzpunkt und in der Kristallform dem unten dargestellten Benzylaminsalz der Dibenzylphosphinsäure. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

Das Filtrat der kalten Reaktionslösung wurde vom überschüssigem Benzylamin befreit, der ölige Rückstand mit Dioxan aufgenommen und mit Wasser eine weiße Verbindung ausgefällt. Diese Verbindung enthielt Schwefel und Stickstoff aber keinen Phosphor, sie war in Äther und Alkohol löslich. Nach dem Umkristallisieren hatte sie einen Schmelzpunkt von 147°. Sie entsprach damit dem bekannten Dibenzyl-thioharnstoff, eine Mischung dieser Verbindung mit dem Spaltprodukt zeigte keine Depression.

Morpholinsalz der Dibenzylphosphinsäure



Eine Lösung von 2,42 g (10 mMol) Dibenzylphosphinsäure und 0,87 g (10 mMol) Morpholin in 15 ml Äthanol wurde einige Minuten zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Äthanol im Vakuum weitgehend abgezogen und das entstandene Öl mit heißem Benzol aufgenommen und das entstandene Morpholinsalz der Dibenzylphosphinsäure mit Ligroin ausgefällt. Anschließend wurde aus Benzol/Ligroin (1:1) mehrfach umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 3,2 g (87 % d.Th.), der Schmelzpunkt lag bei 149°.

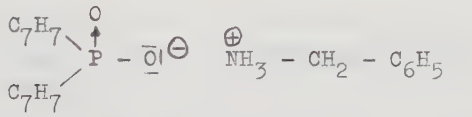
90,8 mg Substanz : 465,0 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{18}H_{24}NO_3P$ M = 369,31

$P_{ber.}$ = 8,63 % $P_{gef.}$ = 8,82 %

Das erhaltene Salz war in vielen organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Benzol, Äthanol und Dioxan genauso löslich wie in Wasser. Mit Natronlauge konnte das Morpholin verdrängt und mit Schwefelsäure die Dibenzylphosphinsäure isoliert werden.

Benzylaminsalz der Dibenzylphosphinsäure



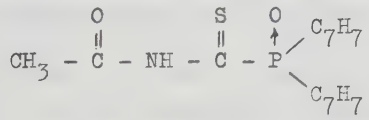
Eine Aufschlämmung von 2,42 g (10 mMol) Dibenzylphosphinsäure in 15 ml Äthanol wurde mit 1,07 g (10 mMol) Benzylamin versetzt und zum Sieden erhitzt, wobei nach kurzer Zeit alles in Lösung ging. Nach dem Abkühlen und der Zugabe von 100 ml Äther kristallisierten 3,3 g (96,7 % d.Th.) des Benzylaminsalzes der Dibenzylphosphinsäure aus. Zur Reinigung wurde die Verbindung mit Äthanol aufgenommen und mit Äther wieder ausgefällt. Fp = 198°.

74,5 mg Substanz : 381,5 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{20}H_{24}NO_2P$ M = 341,38

$P_{ber.}$ = 9,05 % $P_{gef.}$ = 8,81 %

Acetyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd



21,5 g (95 mMol) Dibenzylphosphinoxyd wurden in der Wärme in 60 ml Dioxan gelöst und mit 9,6 g (95 mMol) Acetyl-senföl und drei Tropfen einer alkoholischen Natrium-

äthylat-Lösung versetzt. Danach wurde die Lösung eine Stunde bei 80° gehalten, wobei sie sich rot-violett verfärbte. Zur Beendigung der Reaktion wurde dann noch 30 Minuten zum Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde im Vakuum die Lösung stark eingeengt und mit 150 ml Äther versetzt. Bei 0° fielen nach zwei Stunden leicht gelb gefärbte Kristalle aus, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Methanol umkristallisiert eine Verbindung mit dem Schmelzpunkt 128° ergaben. Nach der Analyse und dem Verhalten der Substanz handelt es sich um das Acetyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd. Die Ausbeute betrug 15,1 g (47,5 % d.Th.).

76,3 mg Substanz : 414,0 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

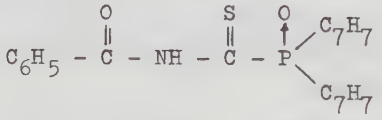
75,9 mg Substanz : 52,2 mg $BaSO_4$

$C_{17}H_{18}NO_2PS$ M = 335,38

$P_{ber.}$ = 9,23 % $P_{gef.}$ = 9,34 %

$S_{ber.}$ = 9,56 % $S_{gef.}$ = 9,45 %

Benzoyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd



Ein Gemisch von 11,5 g (50 mMol) Dibenzylphosphinoxyd, 8,15 g (50 mMol) Benzoyl-senföl, 1,5 ml einer alkoholischen Natriumäthylat-Lösung in 30 ml wasserfreiem Dioxan wurden auf dem Wasserbad vier Stunden auf 90° gehalten und danach kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Dioxan abgezogen, wobei ein gelbliches, hochviskoses Öl zurückblieb, das in wenig Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und bei -5° aufbewahrt wurde. Nach einiger Zeit kristallisierten 11,2 g (57,1 % d.Th.) Benzoyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd mit einem Schmelzpunkt von 164 ° aus. Beim Einengen der Mutterlauge konnte außerdem

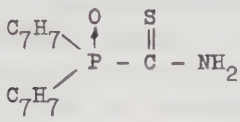
noch ein öliges Produkt isoliert werden, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

57,5 mg Substanz : 262,8 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{22}H_{20}NO_2PS$ M = 393,44

$P_{ber.}$ = 7,88 % $P_{gef.}$ = 7,89 %

Thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd



3,47 g (8,8 mMol) Benzoyl-thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd wurden in einer Lösung von 0,49 g (8,8 mMol) Kaliumhydroxyd in 20 ml Äthanol gelöst und zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Anschließend wurde der Alkohol im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit absolutem Äther extrahiert und das zurückbleibende Kaliumbenzoat abfiltriert. Mit Schwefelsäure wurde das Kaliumsalz in die Benzoesäure überführt, deren Schmelzpunkt mit dem der auf bekanntem Weg dargestellten Benzoesäure übereinstimmte; auch der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

Das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Öl wurde in 40 ml Benzol aufgenommen und langsam bei Zimmertemperatur auskristallisieren gelassen. Aus Benzol mehrfach umkristallisiert hatte das Thiocarbaminyl-dibenzylphosphinoxyd einen Schmelzpunkt von 68°. Die Ausbeute betrug 1,8 g (62,3 % d.Th.).

69,3 mg Substanz : 413,8 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

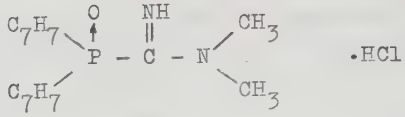
46,6 mg Substanz : 36,2 mg $BaSO_4$

$C_{15}H_{16}NOPS$ M = 289,34

$P_{ber.}$ = 10,69 % $P_{gef.}$ = 10,30 %

$S_{ber.}$ = 11,10 % $S_{gef.}$ = 10,69 %

N.N-Dimethyl-dibenzylphosphinyl-formamidin·HCl



Eine auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung von 2,3 g (10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 50 ml trockenem Benzol wurde mit 0,7 g (10 mMol) Dimethylcyanamid und einigen Tropfen einer alkoholischen Natriumäthylat-Lösung versetzt. Bei Zimmertemperatur wurde acht Stunden stehen gelassen und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde danach in möglichst wenig absolutem Benzol aufgenommen, der verbleibende unlösliche Rest abfiltriert und in die Lösung trockenes Salzsäure-Gas eingeleitet, bis sich Kristalle abzuscheiden begannen; diese wurden abfiltriert und mit trockenem Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug, nachdem durch Einengen der Mutterlauge noch 0,5 g isoliert werden konnten 2,3 g (68,5 % d.Th.). Aus absolutem Dioxan zweimal umkristallisiert schmolz das N.N-Dimethyl-dibenzylphosphinyl-formamidin·Hydrochlorid bei 200°.

78,8 mg Substanz : 407,7 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

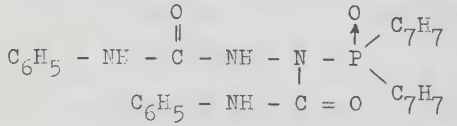
47,15 mg Substanz verbrauchten 2,90 ml 0,1n HCl

$C_{17}H_{22}ClN_2OP$ M = 336,81

$P_{ber.}$ = 9,17 % $P_{gef.}$ = 8,90 %

$N_{ber.}$ = 8,71 % $N_{gef.}$ = 8,62 %

N-Dibenzylphosphinyl-hydrazo-N.N'-dicarbonsäure-dianilid

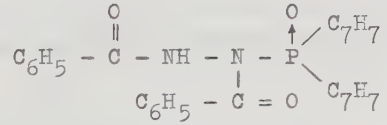


Zu einer Lösung von 5,30 g (20 mMol) Azo-dicarbonsäure-dianilid in 50 ml wasserfreiem Dioxan wurden 4,60 g (20

mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 20 ml wasserfreiem Dioxan gegeben. Dazu wurden 0,5 ml einer verdünnten Natriumäthylat-Lösung gegeben, wobei eine Farbvertiefung der anfänglich roten Lösung nach rotbraun beobachtet wurde. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Lösung zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde abkühlen gelassen, wobei nach einiger Zeit gelb-weiße Kristalle ausfielen, die mit Äthanol aufgenommen und neuerdings mit Wasser ausgefällt wurden. Die Ausbeute an Rohprodukt des N-Dibenzylphosphinyl-hydrazo-N.N'-dicarbonsäure-dianilids betrug 10 g (89,8 % d.Th.); der Schmelzpunkt lag bei 182°, er veränderte sich auch nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Äthanol nicht.

126,7 mg Substanz :	410,2 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$
$C_{28}H_{27}N_4O_3P$	M = 498,50
$P_{ber.}$ = 6,21 %	$P_{gef.}$ = 5,58 %

N-Dibenzylphosphinyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin



In 25 ml wasserfreiem Dioxan wurden 1,42 g (6 mMol) Azo-benzoyl und 1,38 g (6 mMol) Dibenzylphosphinoxyd, das vorher im Vakuum scharf getrocknet wurde, unter exaktem Ausschluß von Feuchtigkeit gelöst. Zu der roten Lösung wurden einige Tropfen einer Natriumäthylat-Lösung zugesetzt, wobei sich die Lösung etwas aufhellte. Zur Beendigung der Reaktion wurde eine Stunde auf dem Ölbad zum Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt. Nach dem Abkühlen fielen weiße Kristalle aus, die aus Dioxan umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 199° besaßen. Es konnten 1,2 g (64,8 % d.Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin isoliert werden.

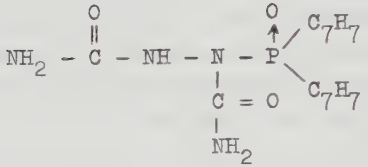
180,5 mg Substanz : 649,8 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{28}H_{25}N_2O_3P$ M = 466,46

$P_{ber.}$ = 6,61 % $P_{gef.}$ = 6,21 %

N-Dibenzylphosphinyl-hydrazo-

N.N'-dicarbonsäureamid



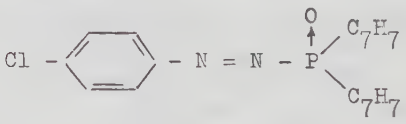
3,48 g (30 mMol) Azo-dicarbonsäureamid wurden in 60 ml Dimethylformamid in der Hitze gelöst und 6,9 g (30 mMol) Dibenzylphosphinoxyd und drei Tropfen Natriumäthylatlösung zugefügt. Danach wurde das Gemisch fünf Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach einiger Zeit begannen sich weiße Kristalle abzuscheiden, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Der Schmelzpunkt des N-Dibenzyl=phosphinyl-hydrazo-N.N'-dicarbonsäureamids lag bei 253°, die Ausbeute bei 7,1 g (68,4 % d.Th.).

58,2 mg Substanz : 292,1 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{16}H_{19}N_4O_3P$ M = 346,33

$P_{ber.}$ = 8,93 % $P_{gef.}$ = 8,63 %

N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-chlorphenyl-diimid



Durch Umsetzung des Diazocyanids :

3,3 g (20 mMol) frisch bereitetes p-Chlor-diazocyanid wurden in 25 ml Äthanol bei maximal 5° gelöst und mit einer

kalten Lösung von 4,o g (20 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 20 ml Äthanol versetzt. Diese Lösung wurde bei Zimmertemperatur vier Stunden lang aufbewahrt [22]. Danach wurde zu dieser Lösung schnell 300 ml destilliertes Wasser zugefügt. Nach einer Stunde wurden 4,75 g (64,o % d.Th.) des ausgefallenen roten N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-chlorphenyldiimids abfiltriert. Die Verbindung hatte einen Schmelzpunkt von 112°. Sie konnte leicht aus verdünntem Äthanol umkristallisiert werden.

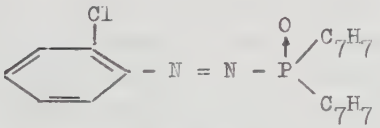
65,7 mg Substanz : 298,9 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{20}H_{18}ClN_2OP$ M = 368,80

$P_{ber.}$ = 8,40 % $P_{gef.}$ = 7,87 %

Die rote Verbindung hatte ein Absorptionsmaximum von 518 m . Sie ist in Äthanol, Dioxan, Aceton, Benzol u.a. organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Schwer ist sie in Ligroin löslich, in Petroläther ist sie praktisch ebenso unlöslich wie in Wasser. Aus verdünntem Äthanol kristallisiert die Verbindung beim Abkühlen aus. Gut getrocknet ist die Azoverbindung einige Monate beständig.

N-Dibenzylphosphinyl-N'-2-chlorphenyl-diimid



Durch Umsetzung des Diazocyanids:

Wie oben bei der Umsetzung des p-Chlor-diazocyanids wurden 1,65 g (10 mMol) o-Chlordiazocyanid in 20 ml Äthanol bei maximal 5° gelöst und mit einer kalten Lösung von 2,3g (20 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 20 ml Äthanol versetzt. Diese Lö-

22) Läßt man umgekehrt das Diazocyanid in die Lösung des sekundären Phosphinoxyds einfließen, bildet sich gleichfalls die Azoverbindung.

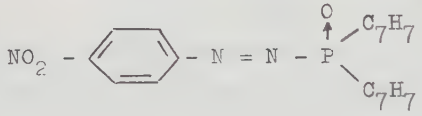
sung wurde bei Zimmertemperatur stehengelassen und nach drei Stunden mit 300 ml Wasser versetzt, wobei sich 2,6 g (70 % d.Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N'-2-chlorphenyl-diimid abschieden. Die Verbindung hatte einen Schmelzpunkt von 118° und verhielt sich genauso wie das p-Chlor-Produkt.

53,0 mg Substanz : 247,0 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{20}H_{18}ClN_2OP$ M = 368,80

$P_{ber.}$ = 8,40 % $P_{gef.}$ = 8,02 %

N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitrophenyl-diimid



Eine Lösung von 2,76 g (20 mMol) p-Nitranilin in 5 ml Wasser und 5,8 ml konzentrierter Salzsäure wurde mit 10 ml Äthanol versetzt und bei 0° mit einer 30 %igen Natriumnitrit-Lösung (3,6 ml) diazotiert. Die entstandene Diazoniumsalz-Lösung wurde vorsichtig mit Aktivkohle gereinigt und dann auf -5° gekühlt.

Die kalte Lösung wurde dann innerhalb von 50 Minuten - wobei die Temperatur der Diazoniumsalzlösung nicht über 0° steigen darf - in eine Lösung von 4,60 g (20 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 40 ml Äthanol unter starkem Rühren eingetropft. Sofort schlug der Farbton der Lösung nach violett um. Dreißig Minuten nach Beendigung des Eintropfens wurden 80 ml einer 5 %igen Natriumacetat-Lösung zugetropft und die Verbindung dadurch zur Abscheidung gebracht. Das ausgefallene Rohprodukt wurde abgesaugt und der Niederschlag mit warmem Ligroin nachgewaschen. Zur Reinigung der 6,81 g (90 % d.Th.) des ausgefallenen N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitrophenyl-diimids mit einem Schmelzpunkt von 162°, wurde die Substanz zweimal aus verdünntem Äthanol umkristallisiert und hatte, nachdem sie außerdem fünf Stunden bei 100° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet worden war, einen Schmelzpunkt von 164°.

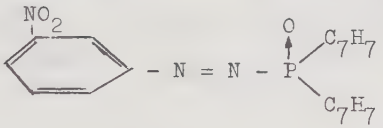
53,8 mg Substanz : 250,3 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{20}H_{18}N_3O_3P$ M = 379,33

$P_{ber.}$ = 8,17 % $P_{gef.}$ = 8,02 %

Die stark lichtbrechenden, violetten Nadeln hatten ein Absorptionsmaximum von 518 mμ. In den meisten organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Äthanol, Aceton, Chloroform etc. war die Substanz gut löslich. Bei starker Verunreinigung des Rohproduktes durch nicht umgesetztes Dibenzylphosphinoxyd (was bei zu schneller Zugabe der Diazoniumsalz-Lösung erfolgen kann), ist es vorteilhaft die Azo-Verbindung durch eine zweistündige Extraktion mit Ligroin in der Soxhlett-Apparatur zu reinigen.

N-Dibenzylphosphinyl-N'-3-nitrophenyl-diimid



A) Darstellung durch Umsetzung des Diazoniumchlorids :

1,38 g (10 mMol) m-Nitranilin wurden in 3 ml heißes Wasser gegeben und 2,5 ml konzentrierte Salzsäure zugefügt. Etwas wurde erkalten gelassen, mit Äthanol verdünnt und das Amin mit einer genau 20 %igen Natriumnitrit-Lösung innerhalb von zwei Minuten bei 0° diazotiert. Anschließend wurde auf -5° abgekühlt. Die Kupplung mit 2,3 g (10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd erfolgte auf die gleiche Weise wie bei der p-Nitro-Verbindung. Nach dem Umkristallisieren aus 50 %igem Äthanol lag die Ausbeute bei 2,3 g (74 % d. Th.), der Schmelzpunkt des N-Dibenzylphosphinyl-N'-3-nitrophenyl-diimids bei 127°. Die hellrote Verbindung hatte ein Absorptionsmaximum bei 512 mμ.

69,6 mg Substanz : 331,1 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

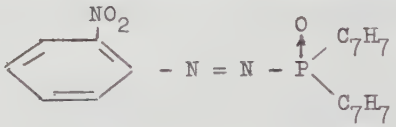
$C_{20}H_{18}N_3O_3P$ M = 379,33

$P_{ber.}$ = 8,17 % $P_{gef.}$ = 8,21 %

B) Darstellung durch Umsetzung des Diazonium-fluoborats:

Zu einer Lösung von 2,37 g (10 mMol) 3-Nitrophenyl-diazonium-fluoborat in 30 ml absolutem Alkohol wurde eine Lösung von 2,3 g (10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 20 ml absolutem Äthanol langsam zugetropft. Der Farbton der Lösung schlug auch hier sofort nach rotviolett um. Durch Zugabe von Wasser wurde das N-Dibenzylphosphinyl-N'-3-nitrophenyl-diimid nach einer Stunde zur Abscheidung gebracht. Die Ausbeute betrug 0,95 g (25 % d.Th.). Die so gewonnene Substanz war nach dem Schmelzpunkt und dem Absorptionsmaximum mit der nach dem obigen Verfahren erhaltenen Substanz identisch.

N-Dibenzylphosphinyl-N'-2-nitrophenyl-diimid



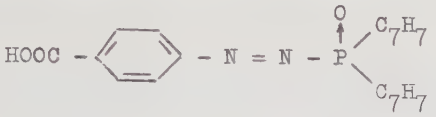
2,76 g (20 mMol) o-Nitranilin wurden in 10 ml konzentrierter Salzsäure bis zur Lösung nahe dem Kochen erhitzt. Das beim Erkalten ausfallende Chlorhydrat wurde mit 20 ml Äthanol und 20 g Eis verdünnt und bei 2° mit 4 ml einer 5n-Natriumnitrit-Lösung diazotiert. Die wie üblich gereinigte und gekühlte Diazoniumsalz-Lösung wurde in eine Lösung von 4,60 g (20 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 40 ml Äthanol eintropfen gelassen. Nach zwei Stunden wurde der Alkohol im Vakuum abgezogen und der ölige Rückstand mit 40 ml Butanol aufgenommen. Nach einiger Zeit begannen rotviolette Kristalle auszufallen. Nach drei Tagen waren 5,3 g (70 % d.Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N'-2-nitrophenyl-diimid ausgefallen. Fp = 128°.

106,8 mg Substanz : 550,9 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{20}H_{18}N_3O_3P$ M = 379,33

$P_{ber.}$ = 8,17 % $P_{gef.}$ = 8,88 %

N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-benzoesäure-diimid



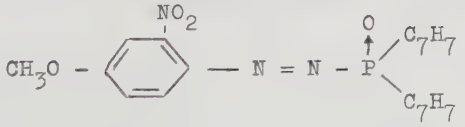
Eine auf 0° gekühlte Lösung von 1,43 g (10 mMol) p-Amino-benzoesäure in 4 ml konzentrierter Salzsäure und 4 ml Äthanol wurde mit 10 ml einer genau 1n-Natriumnitrit-Lösung diazotiert und mit 2,3 g(10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd gekuppelt. Durch Zugabe von etwas Wasser fielen 5,2 g (70 % d.Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-benzoesäure-diimid aus, die Substanz schmolz, nachdem sie aus 50 %igem Äthanol umkristallisiert worden war, bei 173°.

78,9 mg Substanz : 368,0 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{21}H_{19}N_2O_3P$ M = 378,34

$P_{ber.}$ = 8,16 % $P_{gef.}$ = 8,05 %

N-Dibenzylphosphinyl-N'-(2-nitro-3-methoxyphenyl)-diimid



3,40 g (20 mMol) 4-Methoxy-2-nitranilin wurden in 5 ml Wasser und 5,8 ml konzentrierter Salzsäure in der Wärme gelöst. Die abgekühlte Mischung wurde mit 10 ml Äthanol versetzt und mit 3,8 ml einer genau 30 %igen Natriumnitrit-Lösung bei 0° diazotiert. Die entstandene Diazoniumsalz-Lösung wurde mit Aktivkohle gereinigt und dann auf 0° gebracht.

Die kalte Diazoniumsalz-Lösung wurde dann in eine Lösung von 4,3 g (20 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 40 ml Äthanol eingetropft. Sofort schlug der Farbton der Lösung

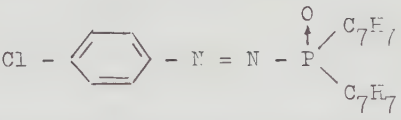
nach rotviolett um. Nach dreißig Minuten wurden 80 ml einer 5 %igen wäßrigen Natriumacetatlösung zugetropft und die Verbindung dadurch zur Abscheidung gebracht. Das ausgefallene Rohprodukt wurde abgesaugt und der Niederschlag mit warmem Ligroin nachgewaschen. Die Ausbeute an N-Dibenzylphosphinyl-N'(-2-nitro-3-methoxyphenyl)-diimid betrug 7,3 g (89 % d.Th.). Aus 50 %igem Äthanol wurde die rotviolette Verbindung umkristallisiert und hatte dann einen Schmelzpunkt von 120°.

95,9 mg Substanz : 416,0 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{21}H_{20}N_3O_4P$ M = 409,35

$P_{ber.}$ = 7,57 % $P_{gef.}$ = 7,49 %

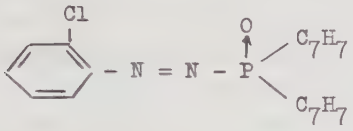
N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-chlorphenyl-diimid



Durch Umsetzung des Diazoniumchlorids :

Eine aus 6,4 g (50 mMol) p-Chloranilin in 50 ml 50 %igem Äthanol und 12 ml konzentrierter Salzsäure sowie 50 ml 1n-Natriumnitrit-Lösung hergestellte Diazoniumsalz-Lösung wurde in eine Lösung von 11,5 g (50 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 100 ml Äthanol unter Rühren eingetropft. Die Farbe der Lösung schlug sofort nach violett um. Nach dreißig Minuten wurden 200 ml einer 5 %igen Natriumacetat-Lösung zugetropft und die Verbindung dadurch zur Abscheidung gebracht. Es konnten 16,5 g (89,7 % d.Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-chlorphenyl-diimid isoliert werden, die in Schmelzpunkt, Absorptionsmaximum und sonstigen Eigenschaften mit der durch Umsetzung des Diazocyanids hergestellten Substanz (vergleiche Seite 82) übereinstimmten. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

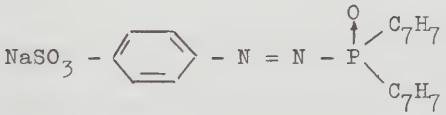
N-Dibenzylphosphinyl-N'-2-chlorphenyl-diimid



Durch Umsetzung des Diazoniumchlorids:

Eine wie oben hergestellte Diazoniumsalz-Lösung aus 1,65 g (10 mMol) o-Chloranilin wurde mit 2,3 g (10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd gekuppelt. Es wurden 2,65 g (71 % d. Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N'-2-chlorphenyl-diimid erhalten; diese Substanz stimmte im Schmelzpunkt und ihren übrigen Eigenschaften mit der durch Umsetzung des Diazocyanids erhaltenen Verbindung überein.

N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-natriumbenzolsulfonat-diimid



1,73 g (10 mMol) Sulfanilsäure wurden mit 1,44 g Kristallsoda in 6 ml Wasser in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit 7 ml einer 10 %igen Natriumnitrit-Lösung versetzt und unter Kühlung in 2,6 ml 20 %iger Schwefelsäure einfließen gelassen. Nach zweistündigem Stehen wurde abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser säurefrei gewaschen und sofort mit 20 ml Wasser aufgenommen.

Zu dieser kräftig gerührten Diazoniumsalz-Suspension wurde die Lösung von 2,3 g (10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 50 ml Äthanol zufließen gelassen. Nach fünf Minuten schlug die Farbe der Suspension langsam nach rosa und dann weiter, unter allmählicher Lösung nach rot um. Nach zwei

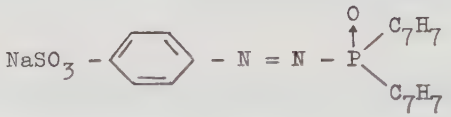
Stunden hatte sich alles gelöst. Unter starkem Rühren wurde soviel Natriumchlorid zugegeben, bis das Natriumsalz der Azoverbindung auszufallen begann. Nach zehn Minuten konnten 3,2 g (73,3 % d.Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-natriumbenzolsulfonat-diimid abfiltriert werden. Das Rohprodukt wurde zuerst aus Wasser, dann aus absolutem Äthanol umkristallisiert.

99,4 mg Substanz : 431,1 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{20}H_{18}N_2NaO_4PS$ M = 436,39

$P_{ber.}$ = 7,12 % $P_{gef.}$ = 7,46 %

N-Dibenzylphosphinyl-N'-natriumnaphthylsulfonat-diimid



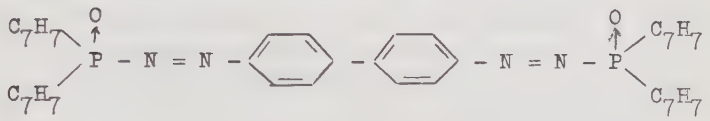
4,6 g (20 mMol) Naphthylamin(1)-sulfosaures(4) Natrium wurden in 30 ml Wasser gelöst und gemeinsam mit 1,8 g (20 mMol) Natriumnitrit in 20 ml Wasser in eisgekühlte, verdünnte Salzsäure eingetragen und dadurch diazotiert. Nach einer Stunde wurde das ausgefallene Diazoniumsalz abgesaugt, mit wenig Wasser aufgeschlämmt und mit 4,6 g (20 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 40 ml Äthanol gekuppelt. Mit Natriumchlorid konnten 6 g (61,8 % d.Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N-natriumnaphthylsulfonat-diimid mit einem Schmelzpunkt von 241° ausgefällt werden. Die rotviolette Substanz kann leicht durch Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt werden.

111,0 mg Substanz : 410,0 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{24}H_{20}N_2NaO_4PS$ M = 486,44

$P_{ber.}$ = 6,37 % $P_{gef.}$ = 6,37 %

p.p'-Bis-azo-dibenzylphosphinyl-diphenyl



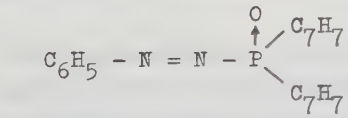
1,84 g (10 mMol) Benzidin wurden in 5 ml konzentrierter Salzsäure und 40 ml Wasser in der Hitze gelöst. Die klare, auf 2° abgekühlte Lösung wurde dann mit 1,39 g (20 mMol) Natriumnitrit in 5 ml Wasser innerhalb einer Minute tetrazotiert. Die gereinigte Tetrazolösung wurde mit einer Lösung von 4,6 g (20 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 50 ml Äthanol, die mit einer 20 %igen Natriumacetat-Lösung abgepuffert war, vereinigt, wobei die Farbe der Lösung von hellgelb nach purpurrot umschlug. Nach zehn Minuten begann eine tiefrote Verbindung auszufallen. Nach vier Stunden konnten 3,7 g (55,7 % d.Th.) Rohprodukt isoliert werden. Der Schmelzpunkt des aus wenig Äthanol umkristallisierten p.p'-Bis-azo-dibenzylphosphinyl-diphenyls lag bei 111°.

74,4 mg Substanz : 372,0 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{40}H_{36}N_4O_2P_2$ M = 668,09

$P_{ber.}$ = 9,16 % $P_{gef.}$ = 8,60 %

N-Dibenzylphosphinyl-N'-phenyl-diimid



A) Durch Umsetzung des Diazoniumchlorids:

Mit 20 ml einer genau 1n-Natriumnitrit-Lösung wurden 1,86 g (20 mMol) frisch destilliertes Anilin in 25 ml 2n-

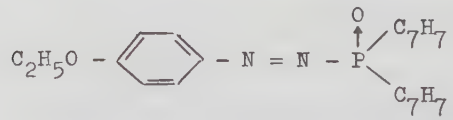
Salzsäure und 20 ml Äthanol bei maximal 0° diazotiert. Nachdem die Diazoniumsalz-Lösung wie üblich gereinigt und auf -5° gekühlt worden war, wurde sie in eine Lösung von 4,6 g (20 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 30 ml Äthanol langsam eingetropft. Nach zwei Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der rote, ölartige Rückstand wurde über Phosphor-V-oxyd im Vakuum getrocknet.

Zur Identifizierung wurde das Öl in die Hydrazin-Verbindung überführt.

B) Durch Umsetzung von Diazoaminobenzol:

2,1 g (10 mMol) Diazoaminobenzol wurden mit 2,3 g (10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 50 ml Äthanol gelöst. Die zuerst gelb-braune Farbe der Lösung schlug beim Erhitzen auf 80° langsam nach rot um. Eine Stunde wurde bei 80° gelassen und danach das Lösungsmittel abgezogen. Zum Nachweis, daß es sich bei dem zurückbleibenden Öl um das N-Dibenzylphosphinyl-N'-phenyl-diimid handelt, wurde das Öl wie oben in die entsprechende Hydrazin-Verbindung überführt. Beide Produkte ergaben die gleiche Hydrazin-Verbindung.

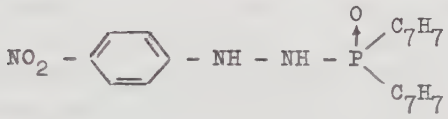
N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-äthoxyphenyl-diimid



Eine Lösung von 1,37 g (10 mMol) Phenetidin in 4 ml konzentrierter Salzsäure und 4 ml Äthanol wurden bei 0° mit einer 30 %igen Natriumnitrit-Lösung diazotiert, auf -5° abgekühlt und mit 2,3 g (10 mMol) Dibenzylphosphin=

oxyd gekuppelt. Sofort schlug der Farbton der Lösung nach rot um. Nach zwei Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das zurückbleibende Öl wurde getrocknet und ohne weitere Reinigung in das entsprechende N-Sulfonsaure Salz überführt.

N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitrophenyl-hydrazin

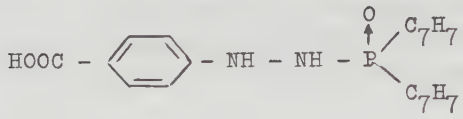


1,89 g (5 mMol) N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitrophenyl-diimid wurden in 25 ml Äthanol in der Siedehitze gelöst und anschließend auf 5° abgekühlt. Dazu wurde unter weiterer Kühlung eine Lösung von 1,13 g Zinn-II-chlorid in 0,5 ml konzentrierter Salzsäure gegeben, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen darf. Danach wurde schnell von eventuell ausgefallener Ausgangsverbindung abfiltriert und das Reaktionsgemisch eine Stunde in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung aufbewahrt. Die dabei ausgefallenen 1,45 g (76,4 % d.Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitrophenyl-hydrazin bestanden aus farblosen Nadeln; sie wurden abgesaugt und mit eiskaltem Äther gewaschen. Aus Aceton mehrfach umkristallisiert hatte die Substanz einen Schmelzpunkt von 210°.

48,7 mg Substanz :	230,7 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$
$C_{20}H_{20}N_3O_3P$	M = 381,37
$P_{ber.}$ = 8,14 %	$P_{gef.}$ = 8,16 %

Eine kleine Probe des N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitrophenyl-hydrazins wurde in Äthanol gelöst und mit Quecksilber-II-oxyd wieder in die Azoverbindung überführt.

N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-benzoesäure-hydrazin



In eine Lösung von 1,86 g (5 mMol) N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-benzoesäure-diimid in 25 ml Äthanol wurde unter Eis-Kochsalz-Kühlung 1,13 g Zinn-II-chlorid in 0,5 ml Salzsäure gegeben. Nach zweistündigem Stehen im Eisschrank waren 1,5 g (78,9 % d.Th.) des N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-benzoesäure-hydrazins ausgefallen, die aus Aceton umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 208° besaßen.

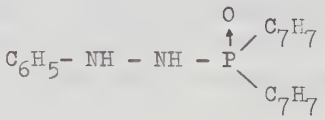
53,1 mg Substanz : 248,1 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{21}H_{21}N_2O_3P$ M = 380,38

$P_{ber.}$ = 8,13 % $P_{gef.}$ = 8,06 %

Eine kleine Probe des Produktes wurde mit Quecksilber-II-oxyd wieder in die violette Azo-Verbindung überführt.

N-Dibenzylphosphinyl-N'-phenyl-hydrazin

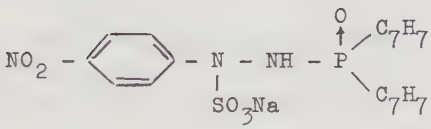


In eine Lösung von 3,34 g (10 mMol) N-Dibenzylphosphinyl-N'-phenyl-diimid in 50 ml Äthanol, die auf 0° gekühlt war, wurden 2,3 g Zinn-II-chlorid in 1 ml konzentrierter Salzsäure gegeben. Eine Stunde wurde im Eisschrank stehengelassen, wobei sich farblose Kristalle

abschieden, die nach dem Waschen mit eiskaltem Äther und dem Umkristallisieren aus Aceton bei 170° schmolzen. Die Ausbeute an N-Dibenzylphosphinyl-N'-phenyl-hydrazin betrug 1,6 g (47,7 % d.Th.).

82,0 mg Substanz	: 432,2 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$
$C_{20}H_{21}N_2OP$	M = 336,33
$P_{ber.}$ = 9,19 %	$P_{gef.}$ = 9,08 %

N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitrophenyl-hydrazino-N'-natriumsulfonat



In die Lösung von 1,89 g (5 mMol) N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitrophenyl-diimid in 25 ml Äthanol wurden 10 ml einer heiß gesättigten, auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung von Natriumbisulfit in Wasser, gegeben. Sofort wurde stark geschüttelt und nachdem sich die Farbe des Gemisches von violett nach gelb geändert hatte, wurde das überschüssige Bisulfit abfiltriert, mit 30 ml Äthanol ausgewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum bei 35° Badtemperatur bis zur Trockene eingeengt.

Danach wurde der Rückstand in 50 ml Benzol und 3 ml Aceton gelöst und nachdem vom Ungelösten abfiltriert worden war das Aceton und ein Teil des Benzols abgezogen. Nachdem die Lösung auf 30 ml eingeengt worden war, fielen 1,3 g (54,9 % d.Th.) des recht reinen N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitrophenyl-hydrazino-N'-natriumsulfonats aus, das aus Benzol unter Zugabe von wenig Aceton

umkristallisiert, bei 169° schmolz.

62,9 mg Substanz : 226,4 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

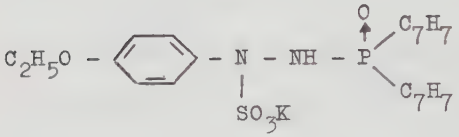
62,9 mg Substanz : 28,9 mg $BaSO_4$

$C_{20}H_{19}N_3NaO_6PS$ M = 483,43

$P_{ber.}$ = 6,41 % $P_{gef.}$ = 6,21 %

$S_{ber.}$ = 6,64 % $S_{gef.}$ = 6,31 %

N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-äthoxyphenyl-hydrazino-N'-kaliumsulfonat



3,7 g (10 mMol) N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-äthoxyphenyl-diimid wurden in 30 ml Äthanol in der Wärme gelöst, abgekühlt und mit 1,1 g $K_2S_2O_5$ in 10 ml Wasser versetzt. Es wurde vier Stunden bei 40° gerührt und anschließend auf dem Wasserbad 15 Minuten zum Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt; danach wurde die heiße Lösung vom Ungelösten abgetrennt. Beim Abkühlen kristallisierten 3 g (60,2 % d.Th.) des N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-äthoxyphenyl-hydrazino-N'-kaliumsulfonates aus, das aus Benzol umkristallisiert bei 183° schmolz.

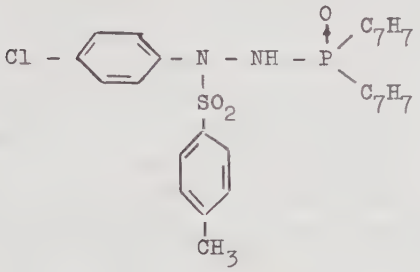
93,2 mg Substanz : 352,0 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{22}H_{24}KN_2O_5PS$ M = 498,58

$P_{ber.}$ = 6,21 % $P_{gef.}$ = 6,52 %

N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-chlorphenyl-hydrazino-

N'-4-toluolsulfinsäure

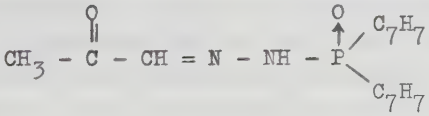


In eine Lösung von 3,12 g (20 mMol) p-Toluolsulfin= säure in 10 ml Äthanol wurde unter Rühren 1,8 g (5 mMol) N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-chlorphenyl-diimid in 10 ml Äthanol eingetragen. Nach achtstündigem Stehen bei Zim= mertemperatur war die Lösung entfärbt und die N-Dibenzyl= phosphinyl-N'-4-chlorphenyl-hydrazino-N'-4-toluolsulfin= säure konnte mit Wasser ausgefällt werden. Die Ausbeute betrug 2,1 g (84 % d.Th.); aus verdünntem Äthanol um= kristallisiert schmolz die Verbindung bei 98°.

167,8 mg Substanz :	548,9 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$
$C_{27}H_{26}ClN_2O_3PS$	M = 525,02
$P_{ber.}$ = 5,88 %	$P_{gef.}$ = 5,63 %

Die Substanz ließ sich sehr schwer reinigen, da sie schwer zur Kristallisation zu bringen war und leicht öli= ge Bestandteile enthielt.

N-Dibenzylphosphinyl-N'-methylglyoxal-hydrazon



A) Natriumsalz :

In eine Lösung von 4,6 g (20 mMol) Dibenzylphosphinoxyd

in 20 ml Äthanol wurden 1,68 g (20 mMol) Acetyldiazomethan eingetragen. Zu dieser Lösung wurden dann 20 mMol Natriumäthylat (0,66 g Natrium in 10 ml absolutem Äthanol gelöst) gegeben, wobei die Farbe der Lösung sofort nach rot umschlug. Nach zwei Minuten wurde mit Äther das Natriumsalz des N-Dibenzylphosphinyl-N'-methylglyoxalhydrazons ausgefällt und abfiltriert. Es konnten 5,7 g (85 % d.Th) der Verbindung erhalten werden. Die Reinigung der Substanz erfolgte durch Lösen in kaltem Äthanol und Ausfällen mit Äther.

82,3 mg Substanz : 471,2 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{17}H_{18}N_2NaO_2P$ M = 336,30

$P_{ber.}$ = 9,21 % $P_{gef.}$ = 9,87 %

B) Freies Hydrazon :

3,36 g (10 mMol) des Natriumsalzes von N-Dibenzylphosphinyl-N'-methylglyoxal-hydrazon wurden in 20 ml Wasser gelöst und unter starkem Rühren und bei 2° - 5° mit 20 ml 5 %iger Schwefelsäure versetzt. Es fiel sofort ein weißer, feinkristalliner Niederschlag aus, der schnell abfiltriert und mit mit viel Wasser gewaschen wurde. Die Ausbeute war quantitativ. Aus Äther wurde umkristallisiert und bei 60° im Vakuum über P_2O_5 dreißig Minuten getrocknet. Fp = 145°.

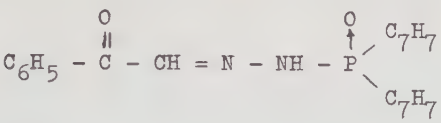
76,8 mg Substanz : 429,7 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{17}H_{19}N_2O_2P$ M = 314,31

$P_{ber.}$ = 9,85 % $P_{gef.}$ = 9,64 %

Das Natriumsalz der Verbindung ist in Wasser und Äthanol leicht löslich in Äther dagegen unlöslich. Das freie Hydrazon ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser aber unlöslich.

N-Dibenzylphosphinyl-N'-phenylglyoxal-hydrazon



A) Natriumsalz :

1,46 g (10 mMol) Benzoyldiazomethan und 2,3 g (10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd wurden in 20 ml Äthanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 10 mMol Natriumäthylat (0,23 g Natrium in 10 ml absolutem Äthanol) gegeben. Nach einigen Minuten begann ein leicht gelbes Produkt auszufallen. Mit Äther wurde die Fällung vervollständigt; es konnten 3,9 g (98 % d.Th.) des Natriumsalzes von N-Dibenzylphosphinyl-N'-phenylglyoxal-hydrazon abfiltriert und aus Äthanol mit Äther umgefällt und dadurch gereinigt werden.

104,2 mg Substanz : 459,9 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{23}H_{21}N_2O_2P$ M = 386,37

$P_{ber.}$ = 8,24 % $P_{gef.}$ = 7,95 %

B) Freies Hydrazon :

2 g (5 mMol) des oben hergestellten Natriumsalzes des N-Dibenzylphosphinyl-N'-phenylglyoxal-hydrazons wurden in einer Mischung von 10 ml Äthanol und 10 ml Wasser gelöst und mit 10 ml 5 %iger Schwefelsäure versetzt. Die ausgefallenen Kristalle wurden sofort abgesaugt und mit viel eiskaltem Wasser gewaschen. Es konnten 1,6 g (87,5 % d.Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N'-phenylglyoxal-hydrazon isoliert werden. Nach dem Umkristallisieren aus Äther lag der Schmelzpunkt bei 104°.

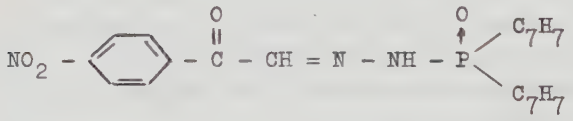
99,7 mg Substanz : 459,9 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{23}H_{21}N_2O_2P$ M = 386,37

$P_{ber.}$ = 8,24 % $P_{gef.}$ = 7,95 %

Das Natriumsalz der Verbindung ist in Wasser schwer löslich, sehr gut jedoch in Äthanol und in verdünntem Äthanol; in Äther ist die Substanz überhaupt nicht lös= lich. Das freie Hydrazon kristallisierte in feinen, wei= ßen Kristallnadeln aus. Es war in organischen Lösungs= mitteln wie Äthanol, Dioxan, Aceton und Äther gut löslich, in Wasser dagegen völlig unlöslich.

N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitrophenylglyoxal-hydrazon



A) Natriumsalz :

Eine Lösung von 1,91 g (10 mMol) p-Nitrobenzoyl-diazo= methan und 2,3 g (10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 20 ml Äthanol wurde mit 10 mMol Natriumäthylat-Lösung in Äthanol versetzt, wobei die Farbe der Lösung sofort von gelb nach rot umschlug. Nach fünf Minuten wurden 4 g (90 % d.Th.) des Natriumsalzes mit Äther ausgefällt. Zur Reinigung wur= de die Substanz in viel Äthanol gelöst und mit Äther aus= gefällt. Für die Analyse wurde die Verbindung eine Stunde im Vakuum über Phosphor-V-oxyd bei 60° getrocknet.

109,6 mg Substanz : 440,2 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{22}H_{19}N_3NaO_4P$ M = 443,37

$P_{ber.}$ = 6,97 % $P_{gef.}$ = 6,92 %

B) Freies Hydrazon :

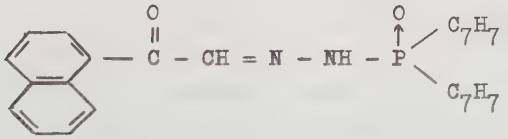
2,1 g (5 mMol) des Natriumsalzes wurden in 20 ml verdünntem Äthanol unter Rühren und Eiskühlung gelöst und mit 20 ml 5 %iger Schwefelsäure versetzt. Der entstehende weiße Niederschlag wurde schnell abfiltriert und mit viel eiskaltem Wasser gewaschen. Aus Äther umkristallisiert konnten 1,9 g (90,5 % d. Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N'-4-nitrophenylglyoxal-hydrazon mit einem Schmelzpunkt von 198 - 201° isoliert werden.

59,8 mg Substanz : 274,8 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{22}H_{20}N_3O_4P$ M = 421,38

$P_{ber.}$ = 7,35 % $P_{gef.}$ = 7,95 %

N-Dibenzylphosphinyl-N'-α-naphthoylglyoxal-hydrazon



1,97 g (10 mMol) Naphthoyl-diazomethan wurden in 20 ml Äthanol gelöst, mit 2,3 g (10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd und 10 mMol Natriumäthylat versetzt. Nach einigen Minuten wurde das Natriumsalz mit Äther ausgefällt. Die Hälfte des Salzes wurde in verdünntem Äthanol wieder gelöst und das Hydrazon mit 10 ml 5 %iger Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Aus Äther umkristallisiert, konnten 2 g (93 % d. Th.) bezogen auf den halben Ansatz Naphthoyldiazomethan) N-Dibenzylphosphinyl-N'-α-naphthoylglyoxal-hydrazon gewonnen werden. Fp = 75°.

Natriumsalz: 106 mg Substanz : 437,9 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{26}H_{22}N_2NaO_2P$ M = 455,48

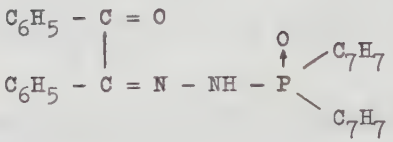
$P_{ber.}$ = 6,80 % $P_{gef.}$ = 7,06 %

Hydrazon: 60,4 mg Substanz: 236,8 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{26}H_{23}N_2O_2P$ M = 433,28

$P_{ber.}$ = 7,14 % $P_{gef.}$ = 7,48 %

N-Dibenzylphosphinyl-N'-benzil-hydrazon



A) Natriumsalz :

5,81 g (30 mMol) Azibenzil wurden in 60 ml Äthanol gelöst und mit 6,9g (30 mMol) Dibenzylphosphinoxyd sowie 30 mMol Natriumäthylat versetzt. Nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur begannen leicht gelb gefärbte Kristall= nadeln an der Glaswand auszukristallisieren. Die Abschei= dung wurde durch Zugabe von 30 ml Äther vervollständigt. Es wurden 11,5 g (81 % d.Th.) des Natriumsalzes abfiltriert, mit eiskaltem Wasser gewaschen und über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.

B) Freies Hydrazon :

Eine filtierte Lösung von 2,5 g (5,3 mMol) des Natri= umsalzes in 10 ml Äthanol wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und bei Zimmertemperatur mit 5 ml 20 %iger Schwefelsäure versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde sofort ab= gesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Aus verdünntem Alko=

hol wurde umkristallisiert. Die Ausbeute an N-Dibenzyl=phosphinyl-N'-benzil-hydrazon betrug 1,9 g (76,5 % d.Th.). Fp = 138°.

104,9 mg Substanz : 418,5 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{28}H_{25}N_2O_2P$ M = 452,47

$P_{ber.}$ = 6,85 % $P_{gef.}$ = 6,87 %

N-Dibenzylphosphinyl-N'-campher-hydrazon

= N - NH - P(=O)(C_7H_7)(C_7H_7)

= O

A) Natriumsalz :

3,56 g (20 mMol) Diazocampher, 4,6 g (20 mMol) Dibenzyl=phosphinoxyd und 20 mMol Natriumäthylat wurden in 20 ml Äthanol gelöst. Nach 10 Minuten wurde das Gemisch auf 40° erwärmt. Nach dem Abkühlen konnte mit Äther 5,1 g (59,4 % d. Th.) Natriumsalz ausgefällt werden. Mit Alkohol/Äther wurde die Verbindung in der Kälte umgefällt.

111,6 mg Substanz : 479,1 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{24}H_{28}N_2NaO_2P$ M = 430,47

$P_{ber.}$ = 7,18 % $P_{gef.}$ = 7,40 %

B) Freies Hydrazon :

2,15 g (5 mMol) des Natriumsalzes wurden in 100 ml 50 %igem Äthanol gelöst und das N-Dibenzylphosphinyl-N'-

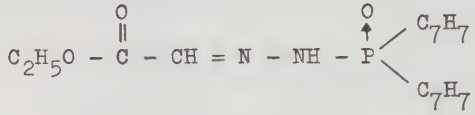
campher-hydrazon mit 20 ml 10 %iger Schwefelsäure ausgefällt. Die Ausbeute lag bei 1,9 g (93,2 % d.Th.). Umkristallisiert wurde aus verdünntem Alkohol.

38,7 mg Substanz : 178,8 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{24}H_{29}N_2O_2P$ M = 408,48

$P_{ber.}$ = 7,56 % $P_{gef.}$ = 7,95 %

N-Dibenzylphosphinyl-N'-glyoxylsäureäthylester-hydrazon



Zu einer Lösung aus 1,15 g (10 mMol) Diazoessigester und 2,30 g (10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 10 ml Äthanol wurden 10 mMol Natriumäthylat (0,23 g Natrium in 10 ml absolutem Äthanol) zugefügt. Nach etwa zwei Minuten begannen feine Nadeln auszukristallisieren und nach fünf Minuten war das Reaktionsgemisch erstarrt. Es wurde abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser und gleichfalls eiskaltem Äthanol nachgewaschen. Das erhaltene Natriumsalz schmolz bei 215° unter Zersetzung.

Der Niederschlag wurde in 50 ml heißem Wasser gelöst, die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt, unter Schütteln mit 10 ml 5 %iger Schwefelsäure versetzt und die ausgefallenen Kristalle sofort abfiltriert. Die Ausbeute an N-Dibenzylphosphinyl-N'-glyoxylsäureäthylester-hydrazon betrug 2,6 g (82,8 % d.Th.). Aus verdünntem Äthanol umkristallisiert schmolz die Verbindung bei 164°.

87,7 mg Substanz : 438,6 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{18}H_{21}N_2O_3P$ M = 344,44

$P_{ber.}$ = 8,97 % $P_{gef.}$ = 8,62 %

Spaltung des N-Dibenzylphosphinyl-N'-glyoxylsäureäthylester-hydrazons

A) Erhitzen mit Wasser :

1.) 1g (3,2 mMol) N-Dibenzylphosphinyl-N'-glyoxylsäureäthylester-hydrazon wurden in 50 ml Wasser gegeben und 30 Minuten am Rückfluß gekocht, wobei das Hydrazon in Lösung ging. Nach dem Abkühlen fiel ein weißes Produkt aus, das abfiltriert, getrocknet und gewogen wurde (0,92 g). Der Schmelzpunkt des Produktes lag bei 163°. Der Mischschmelzpunkt mit der Ausgangsverbindung zeigte keine Depression.

2.) 1g (3,2 mMol) der Verbindung wurden wie oben in 50 ml Wasser zum Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt. Nach zwei Stunden begann aus der klaren Lösung ein weißes Produkt auszufallen, das sich beim weiteren Erhitzen vermehrte. Nach acht Stunden wurde dieses Produkt sofort aus der heißen Lösung abfiltriert und dann das Filtrat abgekühlt, wobei aus der Lösung eine weitere Substanz auskristallisierte, die gleichfalls isoliert wurde. Bei der ersten Verbindung handelt es sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt um Dibenzylphosphinsäure, bei der aus der kalten Lösung auskristallisierten Substanz um die unveränderte Ausgangsverbindung (0,13 g). Das Filtrat beider Substanzen reduzierte Fehling'sche Lösung.

B) Erhitzen mit 10 %iger Salzsäure :

1 g (3,2 mMol) des Hydrazons wurden in 20 ml 10 %iger Salzsäure 10 Minuten lang gekocht. Dabei entstand nach kurzer Zeit Geruch nach Formaldehyd, außerdem konnte Kohlendioxyd nachgewiesen werden. Nach etwa vier Minuten fiel Dibenzylphosphinsäure aus, die durch ihren Schmelzpunkt und den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Das Filtrat reduzierte Fehling'sche Lösung.

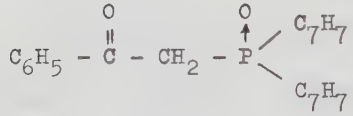
C) Erhitzen mit 2 %iger Natronlauge :

1 g (3,2 mMol) des N-Dibenzylphosphinyl-N'-glyoxyl=säureester-hydrazons wurde eine Stunde mit 20 ml 2 %iger Natronlauge gekocht. Es konnte nur unverändertes Ausgangs=produkt isoliert werden.

D) Erhitzen mit 10 %iger Natronlauge :

Nach zehnminütigem Kochen einer Probe des Hydrazons hatte sich quantitativ das Natriumsalz der Dibenzylphos=phinsäure gebildet, das durch Ansäuern in Freiheit gesetzt wurde und durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt iden=tifiziert werden konnte.

ω-Dibenzylphosphinyl-acetophenon



Eine Lösung von 2,9 g (20 mMol) Benzoyldiazomethan in 50 ml Toluol wurde mit 4,6 g (20 mMol) Dibenzylphos=phinoxyd sowie 1 g Kupferbronze (Korngröße 150 - 170 µ) versetzt und auf dem Wasserbad langsam erhitzt. Bei ei=ner Temperatur von 63° setzte eine starke Stickstoffent=wicklung ein. Es wurde weiter erhitzt und das Gemisch 15 Minuten bei 80° gehalten. Als die Stickstoffentwicklung nachließ, wurden noch zweimal je 0,5 g Kupferbronze zu=gegeben. Anschließend wurde von der heißen Lösung das Kupfer abfiltriert und die Lösung langsam abgekühlt. Nach etwa einer Stunde setzte Kristallisation ein, im Eisschrank kristallisierten 5,6 g (80,5 % d.Th.) ω-Dibenzylphosphi=nyl-acetophenon in Form leicht bräunlicher Nadeln aus, die aus wenig Benzol unter Zugabe von einigen Tropfen Ligroin umkristallisiert wurden. Fp = 172°.

71,2 mg Substanz : 378,1 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{22}H_{21}O_2P$ M = 348,36

$P_{ber.}$ = 8,89 % $P_{gef.}$ = 9,16 %

Die Substanz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Eine Spaltung durch Kochen mit verdünnter Natronlauge gelang nicht. Die Verbindung ist nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit der von C. Pich [4] aus Bromacetophenon und Dibenzylphosphinoxyd hergestellten Verbindung. Die Ketostruktur konnte außerdem durch Hydrazonbildung nachgewiesen werden:

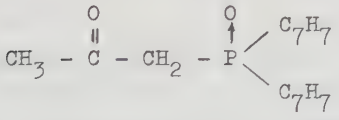
Das 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon der Verbindung bildete sich sehr leicht und hatte einen Schmelzpunkt von 215°. Folgende Analysenergebnisse des Hydrazons konnten erhalten werden :

129,6 mg Substanz : 448,9 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{28}H_{25}N_4O_5P$ M = 511,50

$P_{ber.}$ = 6,06 % $P_{gef.}$ = 5,97 %

<u>ω-Dibenzylphosphinyl-aceton</u>



0,84 g (10 mMol) Acetyldiazomethan und 2,30 g (10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd wurden in 30 ml Toluol gelöst und mit 0,5 g Kupferbronze (Teilchengröße 150 - 170 μ)

---

4) C.Pich, Dissertation Berlin 1963

versetzt. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbad langsam erhitzt. Bei 50° begann eine starke Stickstoffentwicklung. Es wurde weiter erwärmt und 15 Minuten auf 80° gehalten. Nachdem die Stickstoffentwicklung nachließ, wurden noch zweimal 0,5 g Kupferbronze zugesetzt. Nach insgesamt 25 Minuten wurde die heiße Lösung durch Filtrieren vom Kupfer befreit und danach langsam abkühlen gelassen. Nach zwei Stunden konnten 2,5 g (87,4 % d.Th.) des ω-Dibenzylphosphinyl-acetons mit einem Schmelzpunkt von 115° isoliert werden. Die Verbindung wurde aus Ligroin/Benzol (2:1) umkristallisiert, wodurch ihr Schmelzpunkt sich jedoch nicht veränderte. Für die Analyse wurden die feinen, weißen Nadeln im Vakuum bei 80° über Phosphor-V-oxyd eine Stunde getrocknet.

60,3 mg Substanz : 371,5 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{17}H_{19}O_2P$ M = 286,30

$P_{ber.}$ = 10,82 % $P_{gef.}$ = 10,66 %

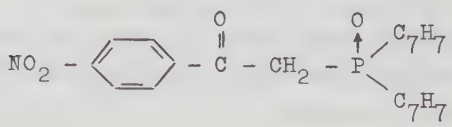
Das 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon bildete sich leicht und hatte einen Schmelzpunkt von 226°; folgende Analysenwerte wurden ermittelt :

105,2 mg Substanz : 407,8 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{23}H_{23}N_4O_5P$ M = 466,44

$P_{ber.}$ = 6,64 % $P_{gef.}$ = 6,67 %

ω-Dibenzylphosphinyl-4-nitroacetophenon

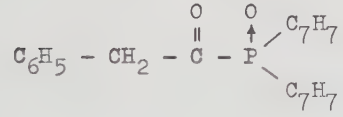


Eine Lösung von 1,91 g (10 mMol) p-Nitrobenzoyl-diazomethan und 2,30 g (10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 30 ml Xylol wurden mit 1 g Kupferbronze (150 - 170 ¼ Teil-

chengröße) versetzt und auf dem Ölbad langsam erhitzt. Bei 118° setzte eine zunächst schwache Stickstoffentwicklung ein. Es wurde weiter erhitzt und das Gemisch zum Rückfluß des Lösungsmittels gebracht. Danach wurde aus der heißen Lösung das Kupfer entfernt, abkühlen gelassen und das schnell ausfallende Produkt abgesaugt. Zur Entfernung von Kupferionen wurde die Verbindung mit 5 %igem Ammoniak geschüttelt. Aus Benzol umkristallisiert erhielt man 1,6 g (40,7 % d.Th.) ω -Dibenzylphosphinyl-4-nitroacetophenon mit einem Schmelzpunkt von 185°.

73,3 mg Substanz :	298,5 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$
$C_{22}H_{20}NO_4P$	M = 393,38
$P_{ber.}$ = 7,87 %	$P_{gef.}$ = 7,52 %

Phenylacetyl-dibenzylphosphinoxyd



In einem 250 ml-Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer und einem Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr versehen war, wurden 2,9 g (20 mMol) Benzoyldiazomethan in 50 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Diese Lösung wurde mit 4,6g (20 mMol) Dibenzylphosphinoxyd versetzt und langsam auf dem Wasserbad erwärmt. Bei einer Badtemperatur von 50° wurde schnell 1 g frisch bereitetes und bei 85° über CO_2-freier Luft getrocknetes Silberoxyd zugegeben und das Reaktionsgemisch weiter erwärmt. Bei einer Badtemperatur von 65° (Temperatur im Kolben etwa 55°) setzte eine stürmische Stickstoffentwicklung ein. Das Reaktionsgemisch

wurde dann 45 Minuten unter starkem Rühren bei 80° gehalten. Nach 20 Minuten und nach 35 Minuten wurden jeweils unter exaktem Feuchtigkeitsausschluß 1 g Silberoxyd zugefügt. Anschließend wurde vom Silber bzw. vom unverbrauchten Silberoxyd abfiltriert und eventuell in der Lösung noch vorhandene Silberteilchen mit 2 %iger Salzsäure entfernt. Nach dem Abtrennen des Silberchlorids und des Wassers wurde mit Natriumsulfat getrocknet und mit Petroläther 5,1 g (73,2 % d.Th.) Phenylacetyl-dibenzylphosphinoxyd ausgefällt, das nach zweimaligem umkristallisieren aus 50 %igem Äthanol einen Schmelzpunkt von 188° besaß.

58,4 mg Substanz : 276,9 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{22}H_{21}O_2P$ M = 348,36

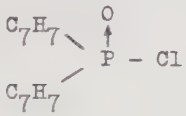
$P_{ber.}$ = 8,89 % $P_{gef.}$ = 8,16 %

Die Substanz löste sich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Unlöslich war sie in Petroläther und Wasser. Der Mischschmelzpunkt mit Dibenzylphosphinsäure zeigte eine Depression von 10° (178°), der mit ω-Dibenzylphosphinyl-acetophenon eine Depression von 36° (152° - 155°). Die Verbindung ergab sowohl mit Phenylhydrazin als auch mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin kein Hydrazon. In Natronlauge löste sich die Substanz nach kurzem Kochen.

Spaltung des Phenylacetyl-dibenzylphosphinoxyds

2 g (5,75 mMol) Phenylacetyl-dibenzylphosphinoxyd wurden mit 20 ml 5 %iger Natronlauge fünf Minuten lang gekocht, wobei das Phosphinoxyd nach kurzer Zeit in Lösung ging. Anschließend wurde mit 10 %iger Salzsäure angesäuert und aus der heißen Lösung die ausgefallene Dibenzylphosphinsäure, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde, abfiltriert. Nach dem Einengen und kurzem Stehen der Lösung im Eisschrank kristallisierte ein weiteres weißes Produkt aus dem Filtrat aus, das einen Schmelzpunkt von 74° hatte und als die erwartete Phenylessigsäure identifiziert werden konnte.

Dibenzylphosphinsäure-chlorid



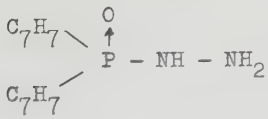
Ein Gemisch von 25 g (0,1 Mol) Dibenzylphosphinsäure und 50 ml Thionylchlorid wurden 10 Stunden unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Danach wurde die Lösung im Vakuum auf etwa 25 ml eingeengt, mit 100 ml Ligroin versetzt und dann das ausgefallene weiße Säurechlorid sofort unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt. Nachdem die Substanz im Vakuum über Phosphor-V-oxyd und Kaliumhydroxyd getrocknet worden war, betrug die Ausbeute 24,2 g (50,4 % d.Th.) an Dibenzylphosphinsäure-chlorid. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag zwischen 82° und 86°, Die Verbindung wurde roh weiterverarbeitet.

66,0 mg Substanz : 450,8 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{14}H_{14}ClOP$ M = 264,69

$P_{ber.}$ = 11,72 % $P_{gef.}$ = 11,76 %

Dibenzylphosphinsäure-hydrazid



2,6 g (10 mMol) Dibenzylphosphinsäure-chlorid wurden in 25 ml trockenem Chloroform gelöst und dazu 1,1 g (21 mMol) 100 %iges Hydrazinhydrat gegeben. Über Nacht wurde stehengelassen. Nach zwölf Stunden wurde die Chloroform-Lösung mit Wasser ausgeschüttelt und so vom Hydrazinsalz

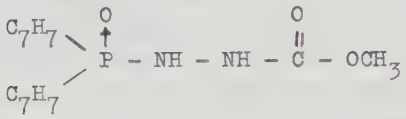
befreit. Nachdem mit Calciumchlorid getrocknet worden war, wurden 2,1 g (80,8 % d.Th.) Dibenzylphosphinsäure-hydrazid mit Äther ausgefällt. Aus Benzol unter Zusatz von 2 % Methanol zweimal umkristallisiert, schmolz die Verbindung bei 158°.

65,9 mg Substanz : 466,6 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{14}H_{17}N_2OP$ M = 260,27

$P_{ber.}$ = 11,86 % $P_{gef.}$ = 12,20 %

N-Dibenzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-hydrazin



A) Durch Umsetzung des Chlorcarbonsäuremethylesters :

In eine Lösung von 5,20 g (20 mMol) Dibenzylphosphinsäure-hydrazid und 2,02 g (20 mMol) Triäthylamin in 80 ml Chloroform wurden langsam bei Zimmertemperatur 1,89 g (20 mMol) Chlorcarbonsäuremethylester in 20 ml Chloroform zugetropft. Nachdem alles zugegeben war, wurde die klare Lösung zur Beendigung der Reaktion zwei Stunden zum Rückfluß des Lösungsmittels auf dem Wasserbad erhitzt. Im Anschluß daran wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit wenig Methanol aufgenommen. Die klare Lösung wurde mit der vierfachen Menge Wasser versetzt, wobei sich ein leicht gelbliches Öl abschied, das noch dreimal mit je 100 ml Wasser durchgeschüttelt und dann anschließend getrocknet wurde. Dieses Öl wurde dann mit heißem Benzol aufgenommen. Beim Abkühlen schieden sich weiße Kristalle ab, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Aus Benzol umkristallisiert konnten

2,86 g (60 % d.Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-hydrazin erhalten werden. Für die Analyse wurde die Substanz eine Stunde bei 60° im Vakuum über Phosphor-V-oxyd getrocknet. Fp = 204 - 206°.

76,2 mg Substanz : 430,0 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{16}H_{19}N_2O_3P$ M = 318,32

$P_{ber.}$ = 9,72 % $P_{gef.}$ = 9,73 %

B) Durch Umsetzung des Hydrazincarbonsäure-methylesters :

In eine Lösung von 2,3 g (10 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 30 ml Chloroform wurde unter starkem Schütteln 1,78 g (10 mMol) fein gepulvertes N-Bromsuccinimid eingetragen. Nachdem alles zugegeben war, wurde die Lösung in einem Eis-Kochsalz-Gemisch stark gekühlt und dann das ausgefallene Succinimid unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert.

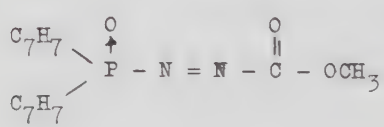
Die klare, gut gekühlte Lösung des Dibenzylphosphinsäure-bromids wurde dann in eine Lösung von 0,9 g (10 mMol) Hydrazincarbonsäure-methylester und 1,01 g (20 mMol) Triäthylamin in 50 ml Chloroform zugetropft. Anschließend wurde wie oben zwei Stunden zum Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt, das Lösungsmittel entfernt, das entstandene Öl mit Wasser vom Triäthylaminsalz befreit und aus Benzol umkristallisiert. Es wurden so 2,9 g (61 % d.Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-hydrazin erhalten. Die Substanz stimmte mit ihrem Schmelzpunkt mit der oben erhaltenen Verbindung überein. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

N-Dibenzylphosphinyl-N'-benzoyl-hydrazin

Zu 2,6 g (10 mMol) Dibenzylphosphinsäure-hydrazid und 1,01 g (10 mMol) Triäthylamin in 50 ml Chloroform wurden 1,4 g (10 mMol) Benzoylchlorid in 50 ml trockenem Chloroform langsam zugetropft. Anschließend wurde zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Reinigung erfolgte wie beim N-Dibenzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-hydrazin beschrieben. Aus Benzol umkristallisiert konnten 2,98 g (81,8 % d.Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N'-benzoyl-hydrazin isoliert werden. Fp = 158°- 160°.

81,3 mg Substanz :	404,3 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$
$C_{21}H_{21}N_2O_2P$	M = 364,39
$P_{ber.}$ = 8,58 %	$P_{gef.}$ = 8,56 %

N-Dibenzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-diimid



Die Lösung von 3,2 g (10 mMol) N-Dibenzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-hydrazin in 50 ml Methylenchlorid wurde auf 0° abgekühlt, mit 1,1 ml (21 mMol) Pyridin versetzt und durch vorsichtige Zugabe von 3,56 g (20 mMol) N-Bromsuccinimid oxydiert, wobei der Farbton der Lösung nach rot umschlug. Zwei Stunden wurde unter Eiskühlung weitergerührt und anschließend das Reaktionsgemisch mit 5 %iger

Natriumthiosulfat-Lösung, mit 3 %iger Natronlauge und schließlich mit Wasser gereinigt. Nachdem die rote Methylenchlorid-Lösung abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum auf etwa 10 ml eingeengt worden war, konnten 2,4 g (76 % d.Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-diimid mit Petroläther ausgefällt werden. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet, da sich die Substanz an der Luft leicht unter Entfärbung zersetzt. Die rote Verbindung schmolz bei 180°.

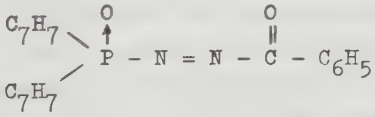
76,6 mg Substanz : 443,0 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{16}H_{17}N_2O_3P$ M = 316,31

$P_{ber.}$ = 9,77 % $P_{gef.}$ = 9,96 %

Die rote Lösung des Diimids in Methylenchlorid hatte ein Absorptionsmaximum bei 479 mμ.

N-Dibenzylphosphinyl-N'-benzoyl-diimid



Wie oben bei der Darstellung des N-Dibenzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-diimids wurden 1,82 g (5 mMol) N-Dibenzylphosphinyl-N'-benzoyl-hydrazin in 25 ml Methylenchlorid mit 0,5 ml (10 mMol) Pyridin versetzt und mit 1,78 g (10 mMol) N-Bromsuccinimid zur roten Azoverbindung oxydiert. Nachdem die Lösung wie oben gereinigt und getrocknet worden war, konnten 1,45 g (80 % d.Th.) N-Dibenzylphosphinyl-N'-benzoyl-diimid isoliert werden. Fp = 147°.

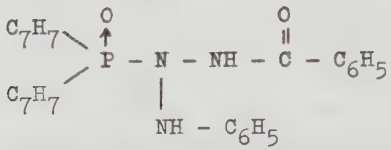
79,2 mg Substanz : 388,8 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{21}H_{19}N_2O_2P$ M = 362,38

$P_{ber.}$ = 8,59 % $P_{gef.}$ = 8,46 %

Die kirschrote Lösung des Diimids in Methylenchlorid hatte ein Absorptionsmaximum bei 493 m

α-Benzoyl-β-dibenzylphosphinyl-γ-phenyl-triazan



Eine frisch bereitete Lösung von 1,8 g (5 mMol) N-Dibenzylphosphinyl-N'-benzoyl-diimid in 5 ml Chloroform wurde bei Zimmertemperatur mit 2 g (21,5 mMol) frisch destilliertem Anilin versetzt und dann 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Danach wurde die nun leicht gelbliche Lösung mit 20 ml Petroläther versetzt. Nach einiger Zeit begannen sich große, farblose Kristalle an der Glaswand abzusetzen, die abgesaugt und mit eiskaltem Äther gewaschen wurden. Auf diese Weise konnten 1,5 g (66,7 % d.Th.) α-Benzoyl-β-dibenzylphosphinyl-γ-phenyl-triazan isoliert werden, die durch Umfällen aus Methylenchlorid/Petroläther gereinigt wurden.

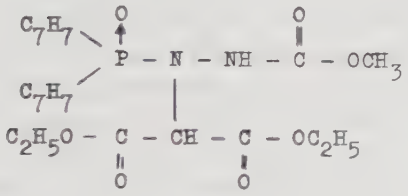
49,8 mg Substanz : 194,5 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{27}H_{26}N_3O_2P$ M = 455,51

$P_{ber.}$ = 6,79 % $P_{gef.}$ = 6,72 %

Das Addukt zeigte mit Dibenzylphosphinsäure eine Schmelzpunktsdepression von 10°.

α-(N-Dibenzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-hydrazino)-malonsäure-diäthylester



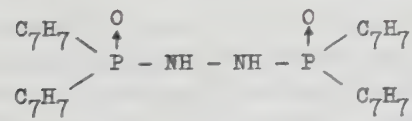
0,95 g (3 mMol) N-Dibenzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-diimid in 5 ml Methylenchlorid wurden mit 1,6 g (10 mMol) Malonsäurediäthylester und einem Tropfen einer stark verdünnten Natriumäthylat-Lösung in Äthanol versetzt und 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Die dann farblose Lösung wurde mit 20 ml Petroläther versetzt und der ausgefallene, feinkristalline Niederschlag abfiltriert. Es wurden 0,6 g (38,8 % d.Th.) α-(N-Dibenzylphosphinyl-N'-carbomethoxy-hydrazino)-malonsäure-diäthylester mit einem Schmelzpunkt von 98° erhalten.

18,9 mg Substanz : 74,3 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{23}H_{29}N_2O_7P$ M = 476,48

$P_{ber.}$ = 6,52 % $P_{gef.}$ = 6,75 %

N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-hydrazin



Zu einer zum Sieden erhitzten Mischung von 5,20 g (20 mMol) Dibenzylphosphinsäure-hydrazid und 2 ml Pyridin in 50 ml trockenem Chloroform wurde langsam eine Lösung

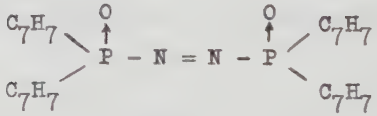
von 5,21 g (20 mMol) frisch bereitetem Dibenzylphosphin=säure-chlorid in 25 ml wasserfreiem Chloroform zugetropft. Nachdem alles zugegeben war, wurde noch eine Stunde zur Beendigung der Reaktion zum Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt. Anschließend wurde die Lösung zuerst mit 3 %iger Natronlauge und dann dreimal mit Wasser gewaschen. Nach=dem die organische Schicht abgetrennt und mit Calciumchlo=rid getrocknet worden war, wurde auf etwa 10 ml eingeengt und mit Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Abkühlen auf 0° kristallisierten 5,0 g (51,2 % d.Th.) N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-hydrazin aus. Zur Reinigung wurde das Produkt mit wenig Chloroform aufgenommen und mit Äther angefällt. Die zweimal umgefällte Substanz schmolz bei 217°.

56,3 mg Substanz : 409,2 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{28}H_{30}N_2O_2P_2$ M = 488,52

$P_{ber.}$ = 12,68 % $P_{gef.}$ = 12,54 %

N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimid



A) Durch Oxydation des Hydrazins :

Eine gut gerührte, auf 0° abgekühlte Lösung von 4,9 g (10 mMol) N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-hydrazin und 1,1 ml (21 mMol) Pyridin in 50 ml Methylenchlorid wurde langsam mit 3,56 g (20 mMol) N-Bromsuccinimid versetzt, wobei sich die Lösung grau-grün färbte. Zwei Stunden wurde unter Eis=kühlung weitergerührt und anschließend das Reaktionsgemisch nacheinander mit 100 ml einer 5 %igen Natriumthiosulfat-Lö=sung in Wasser, mit einer 3 %igen Natronlauge und zum Schluß

mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt. Schließlich wurde die blaue organische Phase abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und 4,2 g (86,6 % d.Th.) N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimid durch Zugabe von 10 ml Petroläther ausgefällt. Die Reinigung der Verbindung erfolgte zweckmäßig durch Lösen in Methylenchlorid und Fällen mit Petroläther. Fp = 182°

59,8 mg Substanz :	441,5 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$
$C_{28}H_{28}N_2O_2P_2$	M = 486,50
$P_{ber.}$ = 12,72 %	$P_{gef.}$ = 12,71 %

Die Azoverbindung ist in Methylenchlorid und Dimethylformamid gut, in Chloroform schwer löslich und in allen anderen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Die gereinigte Substanz ist unbeschränkt haltbar und hat in Methylenchlorid ein Absorptionsmaximum von 587 mμ.

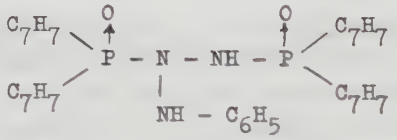
B) Durch direkte Darstellung aus Dibenzylphosphinoxyd :

In eine Lösung von 4,60 g (20 mMol) Dibenzylphosphinoxyd in 50 ml trockenem Methylenchlorid wurde unter Eiskühlung, schnellem rühren und möglichst vollständigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 3,56 g (20 mMol) fein gepulvertes N-Bromsuccinimid eingetragen. Nachdem alles zugegeben war, wurde die Lösung auf -10° abgekühlt und das ausgefallene Succinimid abfiltriert. Eine Hälfte der Lösung (10 mMol Dibenzylphosphinsäure-bromid) wurde gut verschlossen im Eisschrank aufbewahrt.

Die andere Hälfte der Lösung (10 mMol Dibenzylphosphinsäure-bromid) wurde unter intensivem Rühren in eine Lösung von 1 g (20 mMol) 100 %igem Hydrazinhydrat in 20 ml Methylenchlorid eingetragen. Über Nacht wurde bei Zimmertemperatur stehengelassen und nachdem zum Reaktionsgemisch 0,5 ml (10 mMol) Pyridin zugegeben worden waren, wurde die zweite Hälfte des Dibenzylphosphinsäure-bromids langsam zugegeben, wobei die Lösung stark gerührt wurde. Zur Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch vorsichtig drei

Stunden auf dem Wasserbad erwärmt (Badtemperatur 50°) [23]. Nachdem das Gemenge abgekühlt war wurden weitere 1,1 ml (21 mMol) Pyridin zugefügt und 3,56 g (20 mMol) N-Bromsuccinimid zur Oxydation des Hydrazins langsam unter gutem Rühren eingetragen. Zwei Stunden wurde das Gemisch gerührt und anschließend mit 5 g Natriumthiosulfat in 100 ml Wasser, mit einer 3 %igen Natronlauge und zum Schluß mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt. Die Isolierung und Aufarbeitung des N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimids erfolgte dann wie unter A) beschrieben. Die Ausbeute bei dieser Methode betrug 3,3 g (68 % d.Th.). Der Schmelzpunkt der Substanz stimmte mit dem der oben erhaltenen Verbindung überein; ebenso stimmte das Absorptionsmaximum beider Substanzen in Methylenchlorid überein. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

α,β-[Bis-(dibenzylphosphinyl)]-γ-phenyl-triazan



Eine Aufschlämmung von 2,43 g (5 mMol) N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimid in 25 ml Methanol und 10 ml Anilin wurde etwa fünf Minuten auf 80° erhitzt, wobei langsam Entfärbung und Lösung eintrat. Nach Zugabe von einigen Millilitern Wasser fielen 2,6 g (91,5 % d.Th.) α,β-[Bis-

---

23) Es ist zweckmäßig, die Reaktion hier zu unterbrechen, das ausgefallene Triäthylaminsalz mit Wasser auszuwaschen und erst nachdem die Lösung getrocknet war die Oxydation vorzunehmen.

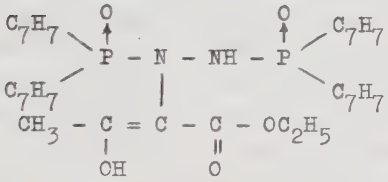
(dibenzylphosphinyl)] - γ -phenyl-triazan aus. Nachdem aus verdünntem Äthanol umkristallisiert worden war, lag der Schmelzpunkt der Verbindung bei 172°.

69,4 mg Substanz : 416,5 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{34}H_{34}N_3O_2P_2$ M = 564,61

$P_{ber.}$ = 10,96 % $P_{gef.}$ = 10,35 %

α-[Bis-(dibenzylphosphinyl)]-hydrazino-acetessigsäure-äthylester



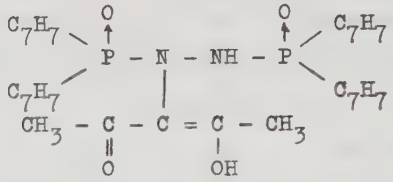
2,43 g (5 mMol) N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimid wurden fein zerrieben in 25 ml Methanol aufgeschlämmt und mit 0,78 g (6 mMol) Acetessigsäureäthylester, sowie einigen Kristallen Kaliumacetat versetzt. Dieses Gemisch wurde zum Sieden erhitzt, wobei nach kurzer Zeit Entfärbung und Lösung eintrat. Nach Zugabe von wenig Wasser fielen 2,9 g (96 % d. Th.) α -[bis-(dibenzylphosphinyl)]-hydrazino-acetessigsäure-äthylester aus. Nachdem aus verdünntem Methanol umkristallisiert worden war, hatte die Substanz einen Schmelzpunkt von 186°.

74,9 mg Substanz : 443,4 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{34}H_{38}N_2O_5P_2$ M = 616,64

$P_{ber.}$ = 10,04 % $P_{gef.}$ = 10,19 %

α-[Bis-(dibenzylphosphinyl)]-hydrazino-acetylaceton



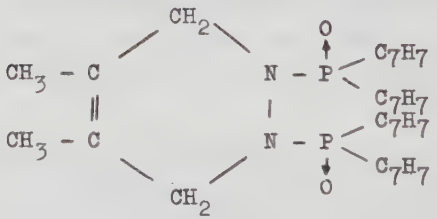
1,5 g (3 mMol) N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimid wurden in Methanol aufgeschlämmt, mit einigen Kristallen Kaliumacetat und 0,33 g (3,3 mMol) Acetylaceton versetzt und zum Sieden erhitzt, wobei nach kurzer Zeit Entfärbung und Lösung eintrat. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei den anderen oben beschriebenen Addukten des N.N'-Bis-dibenzyl=phosphinyl-diimids. Das gereinigte α-[Bis-(dibenzylphos=phinyl)]-hydrazino-acetylaceton hatte einen Schmelzpunkt von 198°. Die Ausbeute betrug 1,6 g (91 % d.Th.).

69,8 mg Substanz : 424,7 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{33}H_{36}N_2O_4P_2$ M = 586,62

$P_{ber.}$ = 10,54 % $P_{gef.}$ = 10,49 %

N.N'-Bis-(dibenzylphosphinyl)-4,5-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridazin



0,97 g (2 mMol) N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimid und 0,16 g (2 mMol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien wurden in 25 ml Methylenchlorid gelöst und bei Zimmertemperatur im Sonnenlicht sich selbst überlassen. Nach etwa 48 Stunden

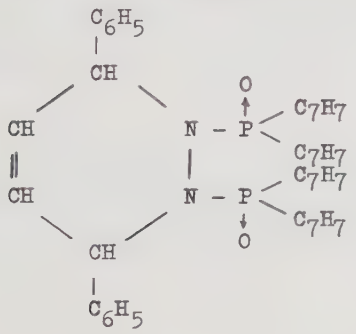
war die blaue Lösung völlig entfärbt. Mit Petroläther konnte 1 g (89,5 % d.Th.) N.N'-Bis-(dibenzylphosphinyl)-4,5-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridazin vom Schmelzpunkt 177° ausgefällt werden. Der Schmelzpunkt änderte sich auch beim mehrfachen Umfällen aus Methylenchlorid/Petroläther nicht.

74,1 mg Substanz : 462,1 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{34}H_{38}N_2O_2P_2$ M = 568,64

$P_{ber.}$ = 10,88 % $P_{gef.}$ = 10,74 %

N.N'-Bis-(dibenzylphosphinyl)-3,6-diphenyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridazin



0,5 g (1 mMol) N.N'-Bis-dibenzylphosphinyl-diimid und 0,2 g (1 mMol) 1,4-Diphenyl-1,3-butadien wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und mit einem Tropfen Triäthylamin, das mit Methylenchlorid verdünnt worden war, versetzt und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach drei Wochen war die blaue Lösung entfärbt. Mit Petroläther konnten dann 0,55 g (79,5 % d.Th.) N.N'-Bis-(dibenzylphosphinyl)-3,6-diphenyl-1,2,3,6-tetrahydo-

pyridazin ausgefällt werden. Zur Reinigung wurde das Addukt in wenig Chloroform gelöst und mit Petroläther wieder ausgefällt. **Fp** = 168°.

60,4 mg Substanz : 322,6 mg $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$

$C_{44}H_{42}N_2O_2P_2$ M = 692,79

$P_{ber.}$ = 8,94 % $P_{gef.}$ = 8,68 %

Beide Diels-Alder-Addukte konnten in Form langer, weißer Nadeln erhalten werden, die bereits beim Ausfällen aus dem Reaktionsgemisch sehr rein waren.

Die vorliegende Arbeit entstand im Institut für Pharmazeutische Chemie der Freien Universität Berlin; sie wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. N. Kreutzkamp ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. N. Kreutzkamp möchte ich an dieser Stelle für die jederzeit gewährte großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken.

Ferner möchte ich nicht versäumen, dem Direktor des Instituts für Pharmazeutische Chemie, Herrn Prof. Dr. G. Schenk für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und die Bereitstellung der Mittel zu danken.

Lebenslauf

Am 7. August 1931 wurde ich als Sohn des Verwaltungsbeamten Paul Hain und seiner Ehefrau Helene in Berlin geboren. Nach dem Besuch der Grundschule war ich, bedingt durch die Kriegsereignisse, Schüler des Kaiserin-Augusta-Gymnasiums, des Gymnasiums Zum grauen Kloster, des Charlottenburger Gymnasiums und der Schillerschule zu Berlin; an der Schillerschule legte ich im März 1953 mein Abitur ab. Im Anschluß daran absolvierte ich ein Praktikum in der Landesanstalt für Lebensmittel-, Arzneimittel- und gerichtliche Chemie.

Im Oktober 1953 wurde ich an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin für das Fach Chemie immatrikuliert. Hier legte ich im Mai 1959 mein Vordiplom ab. Im Dezember 1959 begann ich im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin mit der Anfertigung meiner Diplomarbeit über das Thema : "Darstellung und Studium der Eigenschaften von Hämi- und Hämokomplexverbindungen mit optisch aktiven und optisch inaktiven Liganden" unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Lautsch. Im Juli 1961 legte ich die Diplomhauptprüfung für Chemiker ab. Anschließend begann ich im Institut für Pharmazeutische Chemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. N. Kreutzkamp mit vorliegender Dissertation.

Meine akademischen Lehrer waren die Herrn Professoren: Broser, Dinghas, Jahr, Lassen, Lautsch, Lorenz, Manecke, Mehnert, Plieth, Riemschneider, G.Schenk, P.W.Schenk, Schmidt, Stranski, Ueberreiter, Vetter.